

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-349875

(43)Date of publication of application : 21.12.1999

(51)Int.Cl.

C09D 11/00  
B41J 2/01  
B41M 5/00  
C09D 11/10

(21)Application number : 10-252895

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 07.09.1998

(72)Inventor : MIYABAYASHI TOSHIYUKI

(30)Priority

Priority number : 09241343  
10 99011

Priority date : 05.09.1997  
10.04.1998

Priority country : JP

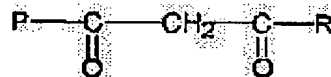
JP

### (54) INK COMPOSITION WHICH REALIZES IMAGE EXCELLENT IN RESISTANCE TO FRETTING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ink compsn. which can realize an image excellent in resistance to fretting by compounding a colorant, a water-soluble org. solvent, and fine polymer particles having a ligand structure capable of forming a chelate with a metal ion.

SOLUTION: Pref. examples of the ligand structure of the polymer particle are a  $\beta$ -diketone structure, a polyamine structure, an iminodiacetic acid structure, a 2-oxazolidone structure, and a structure represented by the formula (wherein P is a polymer structure part; and R is an alkyl or aryl). A polymethacrylic ester, polystyrene, polyvinyl acetate, and a polyamide are the examples. When the ink compsn. is attached to the surface of a recording medium, the solvent part sinks into the medium or evaporates to thereby fix the colorant and the polymer particles; in that case, the ligand structure of the polymer particles and a metal ion present on the surface of the medium form a chelate, causing the colorant and the polymer particles to be agglomerated rapidly and fixed on the surface of the medium.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

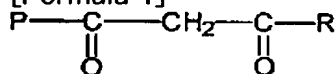
### [Claim(s)]

[Claim 1] The ink constituent which is an ink constituent which comes to contain color material, water, a water-soluble organic solvent, and a polymer particle, and is what has the property which will be condensed if this polymer particle consists of polymer which has the ligand structure which can form a metal ion and a chelate and forms a metal ion and a chelate.

[Claim 2] The ligand structure which can form the aforementioned metal ion and a chelate beta-diketone structure, Polyamine structure, iminodiacetate structure, sarcosine structure, ethanol amino acid structure, Glycine structure, xanthogenic-acid structure, amidoximes structure, amine structure, Pyridine structure, imidazole structure, phosphonic acid structure, phosphinic acid structure, The ink constituent according to claim 1 which is what is chosen from the group which consists of phosphoric-acid structure, Schiff-base structure, oxime structure, hydronalium KISAMU structure, amino polycarboxylic-acid structure, thiol structure, the poly thioalcohol structure, 2-pyrrolidone structure, and 2-oxazolidone structure.

[Claim 3] The ink constituent according to claim 1 whose ligand structure which can form the aforementioned metal ion and a chelate is the structure expressed with the following formula.

### [Formula 1]



(P is a part for the polymer structured division among a formula, and R expresses an alkyl group or an aryl group)

[Claim 4] The ink constituent according to claim 1 with which the aforementioned polymer particle also consists of polymer which has film forming ability.

[Claim 5] An ink constituent given in any 1 term of claims 1-4 which is that in which the aforementioned polymer particle has the minimum membrane formation temperature of 30 degrees C or less.

[Claim 6] The ink constituent according to claim 5 which is that in which the aforementioned water-soluble organic solvent has the boiling point of 180 degrees C or more.

[Claim 7] An ink constituent given in any 1 term of claims 1-6 which is what the aforementioned polymer particle becomes from the polymer which makes thermoplastic polymer a principal component.

[Claim 8] The aforementioned thermoplastic polymer The poly (meta) acrylic ester, polystyrene, An acrylic-ester-styrene copolymer, polyvinyl acetate, (Meta) An ethylene-vinyl acetate copolymer, an ethylene-(meta) acrylic-ester copolymer, A polybutadiene, a polyisoprene, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, Poly (alpha methyl styrene), a styrene-butadiene copolymer, an acrylic-acid (meta)-styrene copolymer, A styrene-maleic-acid copolymer, a styrene-itaconic-acid copolymer, a styrene-maleate copolymer, The ink constituent according to claim 7 which is what is chosen from the group which consists of a styrene-itaconic-acid ester copolymer, polyester, polyurethane, a polysiloxane, and a polyamide.

[Claim 9] An ink constituent given in any 1 term of claims 1-8 whose aforementioned polymer particle is what has simple grain child structure.

[Claim 10] The ink constituent according to claim 9 whose aforementioned polymer particle is what has the functional group of either a carboxyl group, a sulfonic group, an amide group, the amino group or a hydroxyl group.

[Claim 11] An ink constituent given in any 1 term of claims 1-9 which is what has the core-shell structure where the aforementioned polymer particle consists of a core portion and a shell layer surrounding it.

[Claim 12] The ink constituent according to claim 12 whose shell layer is what has the functional group of either a carboxyl group, a sulfonic group amide group, the amino group or a hydroxyl group.

[Claim 13] An ink constituent given in any 1 term of claims 1-12 whose particle size of the aforementioned polymer particle is 0.4 micrometers or less.

[Claim 14] An ink constituent given in any 1 term of claims 1-13 whose aforementioned color material is a color or a pigment.

[Claim 15] An ink constituent given in any 1 term of the claims 1-14 which come to contain a sequestering agent further.

[Claim 16] The ink constituent according to claim 15 whose aforementioned water-soluble sequestering agent is an amino carboxylic-acid derivative or a condensed phosphoric acid.

[Claim 17] The ink constituent according to claim 16 whose aforementioned water-soluble sequestering agent is what is chosen from the group which consists of ethylene-diamine-tetraacetic acid, iminodiacetate, a NITORI acetic acid, a diethylenetriaminepentaacetic acid, a triethylenetetramine hexa acetic acid, a cyclohexane -1, 2-diamine tetrapod acetic acid, N-hydronalium KIECHIRU ethylene JIAMINTORI acetic acid, an ethylene glycol diethylether amine tetrapod acetic acid, an ethylenediamine tetrapod propionic acid, a pyrophosphoric acid, and TORI phosphoric acid.

[Claim 18] An ink constituent given in any 1 term of claims 1-17 used for the ink-jet record method.

[Claim 19] The record method are the record method of making an ink constituent adhering and printing to a record medium, and using an ink constituent given [ as an ink constituent ] in any 1 term of claims 1-18.

[Claim 20] The ink-jet record method are the ink-jet record method of breathing out the drop of an ink constituent and printing by making this drop adhering to a record medium, and using an ink constituent given [ as an ink constituent ] in any 1 term of claims 1-17.

[Claim 21] The record method which comes to contain the process which the reaction mixture which comes to contain the reaction agent which contacts an ink constituent given in a record medium at any 1 term of claims 1-17 and this ink constituent, and generates an aggregate is made to adhere, and forms a picture.

[Claim 22] The record method according to claim 21 by which a record medium adheres to the aforementioned ink constituent and/or the aforementioned reaction mixture by the ink-jet record method.

[Claim 23] The record method according to claim 22 that the aforementioned reaction mixture is the thing which comes to contain a reaction agent, a water-soluble organic solvent, and water at least.

[Claim 24] The record method according to claim 23 that the aforementioned reaction agent is polyvalent metallic salt, the poly allylamine, or its derivative.

[Claim 25] The record method which comes to contain the process which an ink constituent given in any 1 term of claims 1-17 is made to adhere to the record medium which applied beforehand the reaction agent which contacts an ink constituent given in any 1 term of claims 1-18, and generates an aggregate, and forms a picture.

[Claim 26] The record method according to claim 25 that the aforementioned reaction agent is water-soluble polyvalent metallic salt.

[Claim 27] The record method according to claim 26 of making an ink constituent adhering to a record medium by the ink-jet record method.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

Background of the Invention] The field this invention of invention relates to the still more detailed ink constituent preferably used for the ink-jet record method about an ink constituent.

[0002] The background technical ink-jet record method is the printing method which the small drop of ink is made to fly and prints by making it adhere to record media, such as paper. This method has the feature [ picture / high-definition / high resolution and ] that printing is possible, at high speed with comparatively cheap equipment.

[0003] What consists of a water soluble dye or a pigment, a water-soluble organic solvent, and water as an ink constituent used for ink-jet record conventionally is common. It is mentioned that the picture with little [ one ] bleeding of the performance for which this ink is asked is realizable. Especially, in process printing, the ink of one color touches other ink in many cases. The mixture on a record medium or generating of bleeding forms the color which is not desirable, and two ink of a different color brings about the resolution of a picture, color separation, the sharpness of an edge, and the fall of color purity. Therefore, that a picture with little bleeding is realizable is an important performance for which an ink constituent is asked.

[0004] Furthermore, use of a pigment is recently tried as a color material. Although a pigment is excellent in water resistance and lightfastness compared with a color, since it remains as a particle and a pixel is formed on a record medium, it is often pointed out that it is inferior to scratch-proof nature. Moreover, since a pigment is essentially non-water solubility, it is necessary to distribute it stably in an ink constituent. Some addition of a resin is proposed for stable distribution of a pigment. for example, the ink which made JP,62-1426,B distribute a pigment and a resin emulsion in water — JP,55-157668,A — water — the ink using the resin emulsion is indicated like [ that distributing a pigment in insoluble resin emulsion dispersion liquid uses the emulsion which has specific film formation temperature for JP,1-217088,A ] JP,3-60068,A and JP,4-18462,A Moreover, the proposal of aqueosity dispersed-system pigment ink which used a macromolecule dispersant and the water-soluble organic solvent is made by JP,56-147859,A, JP,56-147860,A, and JP,4-5703,B. Moreover, since a pigment sinks in, and is not fixed to a record medium like a color but it is fundamentally fixed and fixed to a record intermediation body surface, it may be inferior to scratch-proof nature. The proposal that a resinous principle is added to an ink constituent and a record intermediation body surface is made to fix a pigment firmly for the improvement of the fixing nature of a pigment is also made. However, addition of the resin to such a pigment system ink constituent has a possibility of becoming what may be accompanied by elevation of the viscosity of an ink constituent and is not suitable for the ink-jet record method with a case. Moreover, the physical properties of an ink constituent changing and wetting the nozzle plate of an ink-jet recording head by addition of a resin, was observed. Consequently, regurgitation stability — an ink constituent breathes out, and there is nothing or flight deflection occurs — might fall. Furthermore, the addition to the ink of a water soluble resin reduced the water resistance of a picture, and when it was said that viscosity elevation of the ink constituent by evaporation of moisture generates the blinding of the nozzle of a recording head, it was observed.

[0005] On the other hand, as the ink-jet record method, newly, after applying a polyvalent-metallic-salt solution to a record medium, the method of applying the ink constituent containing the color which has at least one carboxyl group is proposed recently (for example, JP,5-202328,A). In this method, insoluble complex is formed from polyvalent metal ion and a color. It is supposed that the high-definition picture which has water resistance and does not have color bleeding can be acquired by existence of this complex (for example, JP,6-106735,A).

[0006] Moreover, the proposal that the high-definition color picture which does not have color bleeding highly [ picture concentration ] is obtained is also made by using it combining the black ink thickened or condensed by operation with the color ink containing the surfactant or permeability solvent, and salt which give permeability, and this salt (JP,6-106735,A). That is, the ink-jet record method to which it is supposed that a good picture is acquired by printing the first liquid containing the salt and 2 liquid with an ink constituent is proposed.

[0007] Moreover, in addition to this, it is JP,3-240557,A, for example. The ink-jet record method of printing 2 liquid to JP,3-240558,A is proposed.

[0008] Also in the ink JIETO record method of printing such 2 liquid, improvement in a performance is desired further. One of them is an improvement of the fixing capacity of a coloring component. In ink-jet record, the regular paper and recycled paper other than an exclusive record medium are used in many cases, and there is much what ink tends to permeate in these record media. For this reason, by a certain kind of medium, even if a high-definition picture is acquired, by other media, a blot and color bleeding of a picture may occur and the improvement is called for. The 2 is prevention of printing nonuniformity. Printing nonuniformity is disorder of the depth of shade of printed matter which comes from the bias of the coloring component in the paper. Usually, in the character of size, although it does not pose a big problem, if printing nonuniformity is in the use which must print a figure, a graph, etc., it poses an important problem.

[0009]

[Summary of the Invention] This time, the ink constituent containing the resin which has a certain kind of chelate structure could realize the picture excellent in scratch-proof nature, and this invention persons acquired knowledge that the various properties for which an ink constituent is asked further are realized at a high dimension. this invention is based on this knowledge. Therefore, this invention sets offer of an ink constituent which can realize the picture excellent in scratch-proof nature as the purpose. Moreover, this invention sets offer of an ink constituent which realizes the various properties for which the ink constituent used for the ink-jet record methods, such as blinding stability, regurgitation stability, and preservation stability, is asked at a high dimension as the purpose. Furthermore, this invention sets offer of the ink-jet record method which prints 2 liquid which can realize a high-definition picture as the purpose. And the ink constituent by this invention is an ink constituent which comes to contain color material, water, a water-soluble organic solvent, and a polymer particle, and consists of polymer in which this polymer particle has the ligand structure which can form a metal ion and a chelate. Moreover, the ink-jet record method using 2 liquid by this invention comes to contain the process which the reaction mixture which comes to contain the reaction agent which contacts the above-mentioned ink constituent and this ink constituent, and generates an aggregate is made to adhere, and forms a picture.

[0010]

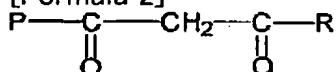
[Detailed Description of the Invention] 1. The ink constituent by the ink constituent this invention is used for the recording method which used the ink constituent. With the recording method using the ink constituent, the recording method by the writing implement with for example, an ink-jet recording method, a pen, etc. and various kinds of other printing methods are held. The ink constituent especially by this invention is preferably used for the ink-jet record method.

[0011] The ink constituent by this invention comes to contain color material, water, the water-soluble organic solvent, and a polymer particle fundamentally. And this polymer particle consists of polymer which has the ligand structure which can form a metal ion and a chelate.

[0012] 2. The metal ion which a polymer particle has in a BORIMA particle this invention, and the

ligand structure which can form a chelate say the structure which generates a metal chelate compound in the form where it has two or more atoms which supply the electron which forms coordinate bond, and the atom of a parenthesis separates a suitable interval, and exists, consequently the atom of these plurality puts a metal ion. According to the desirable mode of this invention, as a desirable example of such ligand structure beta-diketone structure, polyamine structure, iminodiacetate structure, sarcosine structure, Ethanol amino acid structure, glycine structure, xanthogenic-acid structure, amidoximes structure, Amine structure, pyridine structure, imidazole structure, phosphonic acid structure, phosphinic acid structure, Phosphoric-acid structure, Schiff-base structure, oxime structure, hydronalium KISAMU structure, amino polycarboxylic-acid structure, thiol structure, the poly thioalcohol structure, 2-pyrrolidone structure, and 2-oxazolidone structure are mentioned. Furthermore, according to the concrete mode of this invention, the structure expressed with the following formula as ligand structure which can form a metal ion and a chelate is mentioned, for example.

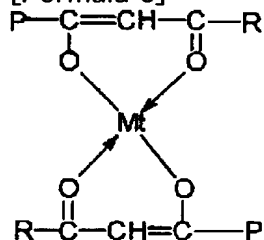
[Formula 2]



(P is a part for the polymer structured division among a formula, and R expresses an alkyl group (a methyl group is preferably expressed [ C1-20 alkyl group ] for C1-10 alkyl group), or an aryl group (for example, a phenyl, a naphthyl, tolyl))

[0013] Structure when the ligand structure of the above-mentioned formula forms the metal and metal chelate of a bivalency is considered as follows.

[Formula 3]



(Mt expresses a bivalent metal among a formula and P and R are as having defined by the top) The mechanism in which a good picture is realizable with the ink constituent containing the above polymer particles is considered as follows. However, the following theory is assumption to the last, and this invention is not limited to the following theory.

[0014] or [ that a solvent component will sink into a record medium if an ink constituent adheres to a record intermediation body surface ] — or it evaporates and color material and a polymer particle are fixed on a record medium If the ligand structure which a polymer particle has forms the metal ion and chelate which exist in a record intermediation body surface in that case, color material and a polymer particle will condense quickly. Consequently, color material and a polymer particle remain in a record intermediation body surface, and it fixes powerfully to a record intermediation body surface, and the scratch-proof nature of a good picture is obtained.

[0015] Although a color is more specifically sunk in and fixed to some extent to a record medium with a solvent component when color material is a color, it is that the layer which consists of a polymer particle is formed on it, and scratch-proof nature improves. Moreover, the ligand structure which a polymer particle has further forms the metal ion and chelate which exist in a record intermediation body surface, and a polymer particle makes a pigment fix firmly with a record medium, when color material is a pigment, although the molecule other than ligand structure itself helps fixing to the record intermediation body surface of a pigment.

[0016] Since this coat-ized polymer makes a record intermediation body surface fix color material more firmly as it is that in which a polymer particle has film forming ability according to the desirable mode of this invention which furthermore carries out a postscript, it is advantageous. If it is especially in this mode, it is not based on the kind of record medium, but a good picture can be realized. Specifically, a good picture is realizable also not only in a form but



a regular paper, recycled paper, etc. chiefly.

[0017] According to the desirable mode of this invention, the particle size of a polymer particle is 0.4 micrometers or less, and is about 0.005–0.3 micrometers more preferably.

[0018] Moreover, about 1 – 10% of the weight of the ink constituent of the content of the polymer particle in the ink constituent by this invention is desirable, and it is 1 – 5% of the weight of a range more preferably. As for a polymer particle, according to the desirable mode of this invention, it is desirable that it is what has simple grain child structure. As for a polymer particle, according to still more nearly another desirable mode, it is desirable that it is what has the core-shell structure which consists of a core portion and a shell layer surrounding it.

[0019] As for a polymer particle, according to the desirable mode of this invention, it is desirable to come to distribute in an ink constituent as a particulate material of a polymer emulsion. That is, in preparing the ink constituent by this invention, a polymer particle is the gestalt of a polymer emulsion and being mixed with the component which constitutes an ink constituent is desirable. According to the desirable mode of this invention, the particle diameter of the polymer particle in a polymer emulsion has desirable about 0.4 micrometers or less, and it is about 0.005–0.3 micrometers more preferably. According to the desirable mode of this invention, that whose glass transition point of the polymer which constitutes a polymer particle is 30 degrees C or less is desirable. By using such polymer, the ink constituent by this invention forms a coat more certainly in ordinary temperature.

[0020] According to the mode with a still more desirable this invention, when coming to distribute a polymer particle in an ink constituent as a particulate material of a polymer emulsion, it is desirable that the minimum membrane formation temperature of a polymer emulsion is 30 degrees C or less. Here, the minimum membrane formation temperature casts a polymer emulsion thinly on metal plates, such as aluminum, and when temperature is raised, it means the temperature in which a transparent continuation film is formed. In the temperature field below the minimum membrane formation temperature, it becomes powdered white. Let temperature of this boundary be the minimum membrane formation temperature. According to this mode, quick-drying [ of printed matter ], \*\*\*\*\*, and scuff resistance and waterproof improvement can be aimed at further.

[0021] An ink constituent adheres to a record medium, and the polymer particle which has such film forming ability will form the coat which polymer particles united and welded and included color material, if the water and the water-soluble organic solvent near the polymer particle permeate the interior of a record medium and decrease. Therefore, the picture acquired becomes what was excellent in scuff resistance and was excellent also in water resistance. When color material is a color, a part of color sinks into a record medium, and it is thought that a polymer particle remains in a record intermediation body surface, and forms a coat while incorporating some colors. To obtain good scratch-proof nature and good water resistance is considered by this coat.

[0022] Moreover, as for a polymer particle, according to the desirable mode of this invention, it is desirable that it is what uses thermoplastic polymer as a component. Moreover, the bridge may be constructed over polymer. As an example of thermoplastic polymer, the poly (meta) acrylic ester, Polystyrene, an acrylic-ester (meta)-styrene copolymer, polyvinyl acetate, An ethylene vinylacetate copolymer, an ethylene-(meta) acrylic-ester copolymer, A polybutadiene, a polyisoprene, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, Poly (alpha methyl styrene), a styrene-butadiene copolymer, an acrylic-acid (meta)-styrene copolymer, Although what is chosen from the group which consists of a styrene-maleic-acid copolymer, a styrene-itaconic-acid copolymer, a styrene-maleate copolymer, a styrene-itaconic-acid ester copolymer, polyester, polyurethane, a polysiloxane, and a polyamide is mentioned It is not limited to these.

[0023] The polymer particle used in this invention can be manufactured as follows. First, the monomer which has ligand structure, and other monomers can be manufactured by the suitable polymerization method, for example, the method of carrying out an emulsion polymerization to a polymerization catalyst under existence of an emulsifier. Moreover, although it does not have ligand structure, the polymerization of the monomer which has a functional group can be carried out by the suitable polymerization method, for example, an emulsion polymerization, polymer can

be obtained, and ligand structure can be introduced and manufactured to this functional group. [0024] More specifically, the polymer particle used in this invention can be obtained according to a well-known emulsion polymerization. That is, it can obtain by carrying out the emulsion polymerization of the monomer component which has ligand structure to other monomer components in underwater [ the polymerization catalyst and the emulsifier were made to exist ]. Here, as an usable emulsifier, an anionic surface active agent, nonionic surface active agents, and such mixture are raised. As an anion activator, an alkyl sulfonate, an alkyl sulfone sulfate, alkylbenzene sulfonates, alkyl naphthalenesulfonate, an alkylbenzene sulfone sulfate, the dialkyl sulfo succinate, a fatty-acid salt, a polyoxyethylene-alkyl-ether sulfate, a polyoxyethylene phenyl-ether sulfate, etc. are mentioned. As for a nonionic surface active agent, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, a polyoxyethylene-poly styryl phenyl ether, a polyoxyethylene-polyoxypropylene glycol, polyoxyethylene-polyoxypropylene alkyl ether, polyoxyethylene fatty acid ester, polyglyceryl fatty acid ester, etc. are mentioned. This emulsion polymerization is a method desirable although the polymer particle of a polymer emulsion gestalt is manufactured. According to the desirable mode of this invention, the viewpoint which obtains a stable polymer emulsion to the HLB of use of the surfactant of 15 to 20 is desirable.

[0025] Although the monomer component used for the above manufacturing method will not be limited especially if the above-mentioned polymer component of a polymer particle is given, as the example Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, isopropyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, n-amyl (meta) acrylate, isoamyl (meta) acrylate, n-hexyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Octyl (meta) acrylate, desyl (meta) acrylate, Dodecyl (meta) acrylate, octadecyl (meta) acrylate, Cyclohexyl (meta) acrylate, phenyl (meta) acrylate, Benzyl (meta) acrylate, 2-hydroxyl ethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, glycidyl methacrylate, Vinyl esters, such as acrylic esters, such as glycidyl acrylate, or a methacrylic ester, and vinyl acetate; Acrylonitrile, Styrene, such as a methacrylonitrile, 2-methyl styrene, vinyltoluene, t-butyl styrene, crawl styrene, a vinyl anisole, vinyl naphthalene, Aromatic vinyls, such as a divinylbenzene; Halogenation vinylidenes; ethylene, such as a vinylidene chloride and a fluoride vinylidene, A propylene, an isopropanal pyrene, a butadiene, a vinyl pyrrolidone, a vinyl chloride, vinyl ether, a vinyl ketone, a chloroprene, etc., The acrylic acid containing a carboxyl group, a methacrylic acid, a maleic acid, or its monoalkyl Estelle, Ethylene nature unsaturated carboxylic acids, such as an itaconic acid or its monoalkyl ester, a fumaric acid, or its monoalkyl ester; The acrylamide which has an amide group, N-methylamino ethyl methacrylate containing amino groups, such as N and N-dimethyl acrylamide N-methylamino ethyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, Dimethylamino ethyl acrylate, diethylamino ethyl methacrylate, The alkylamino ester of acrylic acids, such as diethylamino ethyl methacrylate, or a methacrylic acid; N-(2-dimethylaminoethyl) acrylamide, The unsaturation amides which have alkylamino machines, such as N-(2-dimethylaminoethyl) methacrylamide, N, and N-dimethylamino propyl acrylamide The vinyl ether which has alkylamino machines, such as monochrome vinylpyridines, such as a vinylpyridine, and dimethylaminoethyl vinyl ether; A vinyl imidazole etc., What has sulfone machines, such as a vinyl sulfonic acid, a styrene sulfonic acid and its salt, a 2-acryloylamino-isobutane sulfonic acid, and its salt, is mentioned. Independent or two sorts or more can be mixed and used for these monomers.

[0026] A polymer particle can be made into simple grain child structure or core-shell structure as described above.

[0027] Here, although especially the polymer particle of core-shell structure is not limited, generally it can be manufactured according to the emulsion polymerization of a multi-stage story etc. by well-known technique.

[0028] When a polymer particle is core-shell structure, as for ligand structure, existing in a shell layer is desirable.

[0029] According to the mode with a still more desirable this invention, it is desirable that it is that in which a polymer particle has the functional group of either a carboxyl group or a sulfonic group also in any of simple grain child structure and core-shell structure, and the thing which comes to have an amide group, a hydroxyl group, or an amino group further is desirable. In the case of core-shell structure, it is desirable that these functional groups exist in a shell layer.

After it may make these bases exist in the structure of a monomer and they obtain a polymer particle, you may make them add to the front face according to graft polymerization etc. in the above-mentioned manufacturing method. Although it is thought that existence of such a basis is desirable from the following mechanisms expected, the following theory is assumption to the last, and this invention is not limited to this. Hydrophilic radicals, such as a carboxyl group of such a polymer particle front face, a sulfonic group and an amide group, an amino group, and a hydroxyl group, carry out hydrogen bond to the hydroxyl group (OH basis) of the cellulose which constitutes paper fiber, and make a polymer particle and paper fiber adsorb firmly. Consequently, osmosis in the interior of paper of color material, such as a pigment, is suppressed. Especially, polymer particle structure is core-shell structure, and since the rate in which these hydrophilic radicals of a particle particle front face exist increases when hydrophilic radicals, such as a carboxyl group, a sulfonic group and an amide group, an amino group, and a hydroxyl group, contain in a shell layer, an effect is acquired further. Since the interior of paper is permeated and it decreases, polymer particles unite, the water and the water-soluble organic solvent near the polymer particle which stuck to this paper fiber are welded further, color material, such as a pigment, is incorporated, and a coat is formed. Furthermore, the ink constituent containing the polymer particle which has these bases does not wet the nozzle plate front face which gave the recording head of an ink jet printer a water-repellent finish. Consequently, the poor regurgitation by wetting on the front face of a nozzle plate of ink, generating of flight deflection, etc. become what there is not and was excellent in regurgitation stability. Furthermore, the ink constituent containing the polymer particle which has these bases becomes the thing excellent in preservation stability.

[0030] 3. Its pigment is desirable although the color material contained in the ink constituent by the color-material this invention may be any of a color and a pigment.

[0031] As a color, various colors, such as direct dye, acid dye, the food color, basic dye, a reactive dye, a disperse dye, a vat dye, a solubilized vat dye, and a reaction disperse dye, can be used.

[0032] Moreover, an inorganic pigment and an organic pigment can be used as a pigment. In addition to titanium oxide and an iron oxide, as an inorganic pigment, the carbon black manufactured by well-known methods, such as the contacting method, the furnace method, and thermal \*\*, can be used. Moreover, as an organic pigment, an azo pigment (an azo lake, insoluble azo pigment, a disazo condensation pigment, a chelate azo pigment, etc. are included), polycyclic formula pigments (for example, phthalocyanine-pigment, perylene pigment, and peri non a pigment, an anthraquinone pigment, a Quinacridone pigment, a dioxazine pigment, a thioindigo pigment, an isoindolinone pigment, a kino FURARON pigment, etc.), color chelates (for example, a basic dye type chelate, an acid-dye type chelate, etc.), a nitro pigment, an oximido pigment, an aniline black As carbon black used especially as black ink Mitsubishi Chemical 2300 [ No.] and No. — 900, MCF88, No.33, No.40, No.45, No.52, MA7, MA8 and MA100, and No2200B etc. — made in Colombia Raven5750, Raven5250, Raven5000, Raven3500, Raven1255, and Raven700 etc. — Regal 400R by Cabot Corp., and Regal 330R, Rega 1660R, and Mogul L, Monarch700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, and Monarch 1400 etc. — Degussa make Color Black FW1 and ColorBlack FW2, Color Black FW2V and Color Black FW18 and Color Black FW200 and ColorBlack S150, Color Black S160 and Color Black S170 and Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black4A, and Special Black 4 etc. — it can be used As a pigment used for yellow ink C.I.Pigment Yellow 1 and C.I.Pigment Yellow 2 and C.I.Pigment Yellow3, C. I.Pigment Yellow 12, C. I.Pigment Yellow 13, C. I.Pigment Yellow 14C and C.I.Pigment Yellow 16, C.I.Pigment Yellow 17, C.I.Pigment Yellow 73, and C.I.Pigment Yellow 74 and C.I.Pigment Yellow 75 and C.I.Pigment Yellow83 and C.I.Pigment Yellow 93 and C.I.Pigment Yellow95 and C.I.Pigment Yellow97 and C.I.Pigment Yellow 98 and C.I.Pigment Yellow114, C.I.Pigment Yellow128, C.I.Pigment Yellow129, C.I.Pigment Yellow151, and C.I.Pigment Yellow154 etc. — it is mentioned moreover, as a pigment used for Magenta ink C. I.Pigment Red 5, C.I.Pigment Red 7, C.I.Pigment Red 12, and C.I.Pigment Red 48 (calcium), C.I.Pigment Red48 (Mn) and C.I.Pigment Red 57 (calcium), C.I.Pigment Red 57:1, C. — I.Pigment Red 112, C.I.Pigment Red 123, C.I.Pigment Red 168, and C.I.Pigment Red

184 C.I.Pigment Red 202 etc. — it is mentioned As a pigment used for cyano ink C. I.Pigment Blue 1, C. I.Pigment Blue 2, C. I.Pigment Blue 3, C. I.PigmentBlue 15:3, C. I.Pigment Blue 15:34, C. — I.Pigment Blue 16, C.I.Pigment Blue22, C.I.Pigment Blue 60, C.I.Vat Blue 4, and C.I.Vat Blue 60 etc. — it is mentioned However, it is not limited to these.

[0033] The particle size of these pigments is 10 micrometers. The following is desirable still more desirable and it is 0.1 micrometers. It is the following.

[0034] As for these pigments, according to the desirable mode of this invention, it is desirable to be added by ink as pigment dispersion liquid which were distributed in the aquosity medium and obtained with the dispersant or the surfactant. The dispersant commonly used as a desirable dispersant although pigment dispersion liquid are prepared, for example, a macromolecule dispersant, can be used. In addition, probably, what the dispersant and surfactant which are contained in these pigment dispersion liquid will function also as the dispersant and surfactant of an ink constituent will be clear to this contractor. Naturally-occurring polymers are mentioned as a desirable example of a macromolecule dispersant, and cellulosics, such as alginic-acid derivatives, such as glucosides, such as natural rubber, such as protein, such as glue, gelatin, GAZEIN, and albumin, gum arabic, and a tragacanth gum, and SABONIN, an alginic acid and propylene glycol alginate, an alginic-acid triethanolamine, and an ammonium alginate, a methyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, a hydroxyethyl cellulose, and an ethyl hydroxy cellulose, etc. are mentioned as the example. A synthetic macromolecule is mentioned as a desirable example of a macromolecule dispersant. Furthermore, polyvinyl alcohol A polyvinyl-pyrrolidones, polyacrylic-acid, and acrylic-acid-acrylic nitril copolymer, An acrylate-acrylic nitril copolymer, a vinyl acetate-acrylic-ester copolymer, Acrylic resins, such as an acrylic-acid-acrylic-ester copolymer, a styrene-acrylic-acid copolymer, A styrene-methacrylic-acid copolymer, a styrene-methacrylic-acid-acrylic-ester copolymer, Styrene-acrylic resin, such as a styrene-alpha-methyl-styrene-acrylic-acid copolymer and a styrene-alpha-methyl-styrene-acrylic-acid-acrylic-ester copolymer, A styrene-maleic-acid copolymer, a styrene maleic anhydride copolymer, A vinyl naphthalene-acrylic-acid copolymer, a vinyl naphthalene-maleic-acid copolymer, And vinyl acetate system copolymers and those salts, such as a vinyl acetate-ethylene copolymer, a vinyl acetate-fatty-acid vinyl ethylene copolymer, a vinyl acetate-maleate copolymer, a vinyl acetate-crotonic-acid copolymer, and a vinyl acetate-acrylic-acid copolymer, are mentioned. In these, the copolymer of a monomer with especially a hydrophobic radical and a monomer with a hydrophilic radical and the polymer which consists of a monomer which had the hydrophobic radical and the hydrophilic radical in the molecular structure are desirable.

[0035] The content of the pigment in the ink constituent of this invention has about 0.5 – 25 desirable % of the weight, and it is about 2 – 15 % of the weight more preferably.

[0036] 4. The water-soluble organic solvent and the ink constituent by this invention come to contain a water-soluble organic solvent. This water-soluble organic solvent is a low-boiling point organic solvent preferably, and a methanol, ethanol, n-propyl alcohol, iso-propyl alcohol, n-butanol, a sec-butanol, a tert-butanol, an iso-butanol, n-pentanol, etc. are raised as the example. Especially monohydric alcohol is desirable. The low-boiling point organic solvent has the effect which shortens the drying time of ink. 0.1 – 30% of the weight of the ink of the addition of the low-boiling point organic solvent is desirable, and it is 5 – 10% of the weight of a range more preferably.

[0037] Moreover, according to the desirable mode of this invention, the ink constituent used for this invention has a desirable bird clapper including the wetting agent which consists of a high-boiling point organic solvent further. As a desirable example of a high-boiling point organic-solvent agent, ethylene glycol, a diethylene glycol, A triethylene glycol, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, A propylene glycol, a butylene glycol, 1 and 2, 6-hexane triol, A thioglycol, a hexylene glycol, a glycerol, trimethylolethane, Polyhydric alcohol, such as a trimethylol propane, ethylene glycol monoethyl ether, An ethylene glycol monobutyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, A diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, The TORIECHIEREN glycol monomethyl ether, the triethylene-glycol monoethyl ether, Alkyl ether [ of polyhydric alcohol such as the triethylene-glycol monobutyl ether, ], urea, 2-pyrrolidone, N-methyl-2-pyrrolidone, 1, and 3-dimethyl-2-imidazolidinone etc. is raised.

[0038] 0.1 – 30% of the weight of the ink of the addition of these wetting agents is desirable, and it is 1 – 10% of the weight of a range more preferably.

[0039] When the glass transition point of a polymer particle is [ the minimum membrane formation temperature of 30 degrees C or less or a polymer emulsion ] 30 degrees C or less according to the desirable mode of this invention, use of a water-soluble organic solvent 180 degrees C or more has the desirable boiling point. as the desirable example of the above-mentioned water-soluble organic solvent — ethylene glycol (boiling point: — the inside of below 197 degree-C; parenthesis shows the boiling point) — A propylene glycol (187 degrees C), a diethylene glycol (245 degrees C), A pentamethylene glycol (242 degrees C), a trimethylene glycol (214 degrees C), 2-butene-1, 4-diol (235 degrees C), 2-ethyl -1, 3-hexandiol (243 degrees C), The 2-methyl -2, 4-pentanediol (197 degrees C), a N-methyl-2-pyrrolidone (202 degrees C), 1, 3-dimethyl-2-imidazolidinone (257-260 degrees C), 2-pyrrolidone (245 degrees C), A glycerol (290 degrees C), tripropylene glycol monomethyl ether (243 degrees C), A dipropylene-glycol monoethyl glycol (198 degrees C), the dipropylene-glycol monomethyl ether (190 degrees C), A dipropylene glycol (232 degrees C), the triethylene-glycol monomethyl ether (249 degrees C), A tetraethylene glycol (327 degrees C), a triethylene glycol (288 degrees C), The diethylene-glycol monobutyl ether (230 degrees C), a diethylene glycol monoethyl ether (202 degrees C), the diethylene-glycol monomethyl ether (194 degrees C), etc. are mentioned. According to the desirable mode of this invention, it is desirable to use what is chosen from ethylene glycol, a diethylene glycol, a pentamethylene glycol, a trimethylene glycol, 2-butene-1, 4-diol, 2-ethyl -1, 3-hexandiol, the 2-methyl -2, 4-pentanediol, a glycerol, a dipropylene glycol, a tetraethylene glycol, a triethylene glycol, a N-methyl-2-pyrrolidone, 1, 3-dimethyl-2-imidazolidinone, and 2-pyrrolidone as a high-boiling point water-soluble solvent.

[0040] Furthermore, as for the ink constituent by this invention, according to the desirable mode of this invention, it is desirable to come to contain sugar, the third class amine, hydroxylation alkali, or ammonia. An ink constituent with high \*\*\*\* stability is obtained without maintaining a fluidity and redispersible for a long time, and the blinding of a nozzle arising further by these addition, at the time of the reboot under printing or after printing discontinuation, even if neither condensation of color material nor the rise of viscosity is also in prolonged storage, and it excels in preservation stability and it leaves it in the state of opening (state where the room temperature is describing air).

[0041] A monosaccharide, a disaccharide, oligosaccharide (a trisaccharide and a tetrasaccharide are included), and polysaccharide are raised, and, as for the sugar which can be added to the ink constituent by this invention, a glucose, a mannose, a fructose, a ribose, a xylose, arabinose, a galactose, an aldonic acid, a glucitol, a (sorbitol), a maltose, a cellobiose, a lactose, a sucrose, a trehalose, a maltotriose, etc. are raised preferably. Here, polysaccharide means the sugar of a wide sense and suppose that it uses for the meaning containing the matter which exists in natures, such as an alginic acid, alpha-cyclodextrin, and a cellulose, widely. Moreover, as a derivative of these saccharides, they are the reducing sugar (for example, sugar-alcohol (expressed with general formula  $\text{HOCH}_2 \text{nCH}(\text{CHOH})_2 \text{OH}$  (it is here and the integer of  $\text{n}=2-5$  is expressed)), oxidization sugar, amino acid (for example, an aldonic acid, a uronic acid, etc.), a thiosugar, etc. are raised.) of said saccharide. Especially sugar-alcohol is desirable and a maltitol, a sorbitol, etc. are raised as an example.

[0042] the content of these saccharides — 0.1- of ink — it is 1 – 30% of the weight of a range more preferably 40% of the weight

[0043] As for the third class amine of \*\* which can be added to the ink constituent by this invention, a trimethylamine, a triethylamine, a triethanolamine, a dimethylethanolamine, a diethyl ethanolamine, a TORIISO propenol amine, a butyl diethanolamine, etc. are mentioned. Even if it uses these independently and uses them together, they are not cared about. The addition to the ink constituent of this invention of these third class amine is 0.5 – 5 % of the weight more preferably 0.1 to 10% of the weight.

[0044] The hydroxylation alkali which can be added to the ink constituent by this invention is a potassium hydroxide, a sodium hydroxide, and a lithium hydroxide, and the addition to the ink constituent of this invention is 0.01 – 5 % of the weight, and is 0.05 – 3 % of the weight

preferably.

[0045] The ink constituent of this invention can contain a surfactant further, as the example of a surfactant — an anionic surfactant (for example, dodecyl BENZERU sulfonic-acid sodium —) The ammonium salt of lauryl acid sodium and polyoxyethylene-alkyl-ether sulfate etc., a nonionic surfactant (for example, polyoxyethylene alkyl ether —) Polyoxyethylene alkyl ester, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, Polyoxyethylene alkyl phenyl ether, polyoxyethylene alkylamine, Acetylene glycols, such as polyoxyethylene alkylamide (Olefin Y and SAFI Norians 82, 104, 440, 465, and 485 (all are the products made from Air Products and Chemicals Inc.) are mentioned.) These can use together independent use or two sorts or more.

[0046] In addition to the aforementioned polymer particle, a general-purpose polymer particle can also be included in the ink constituent of this invention. As for this general-purpose polymer particle, it is desirable to use the thing of the form of a polymer emulsion. As this polymer particle, acrylic polymer, vinyl acetate system polymer, a styrene-butadiene system copolymer, vinyl chloride system polymer, an acrylic-styrene system copolymer, butadiene system polymer, styrene system polymer, etc. are raised. Moreover, the particle diameter of these polymer particles has desirable about 0.4 micrometers or less, and it is about 0.005–0.3 micrometers more preferably. These polymer particles can also use what is marketed as a form of a polymer emulsion, the micro gel E-1002 and E-5002 (a styrene-acrylic polymer emulsion —) [ for example, ] the Nippon Paint Co., Ltd. make and BONKOTO 4001 (an acrylic polymer emulsion —) the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make and BONKOTO 5454 (a styrene-acrylic polymer emulsion —) The Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, SAE-1014 (a styrene-acrylic polymer emulsion, Nippon Zeon Co., Ltd. make), SAIBI Norian SK-200 (an acrylic polymer emulsion, SAIDEN CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. make), etc. are raised.

[0047] In addition, you may add pH regulator, antiseptics, an antifungal agent, a phosphorus system antioxidant, etc. if needed.

[0048] 5. According to the desirable mode of a water-soluble sequestering agent this invention, the ink constituent by this invention has a desirable bird clapper including a sequestering agent. In this invention, a water-soluble sequestering agent means what generates promptly the metal ion more than divalent, and a water-soluble stable chelate.

[0049] By addition of this sequestering agent, the preservation stability of an ink constituent can be improved and the blinding of a nozzle can be prevented further effectively. The reason is considered as follows. That is, a sequestering agent catches the polyvalent metal ion which exists in an ink constituent as color material, water, and an impurity originating in a water-soluble organic solvent. Consequently, it is considered to be a reason that the polymer particle which has the ligand structure which can form a metal ion and a chelate can prevent effectively condensing by the metal ion in an ink constituent. Therefore, as for addition of a superfluous sequestering agent, it is desirable to avoid from taking the opportunity of the reaction of the metal ion and polymer particle which exist in a record intermediation body surface, and reducing the cohesiveness of an ink constituent. According to the desirable mode of this invention, a water-soluble sequestering agent is 0.01 – 1% of the weight of a range preferably [ being added in 0.0001 – 5% of the weight of the range ], and more preferably.

[0050] As for this sequestering agent, according to the desirable mode of this invention, it is desirable in the case of manufacture of an ink constituent to be mixed with other components in advance of addition of a polymer particle. It is because the metal ion as an impurity can be effectively caught by this.

[0051] What is chosen from the group which consists of ethylene-diamine-tetraacetic acid, iminodiacetate, a NITORIRO acetic acid, a diethylenetriaminepentaacetic acid, a triethylenetetramine hexa acetic acid, a cyclohexane -1, 2-diamine tetrapod acetic acid, N-hydronalium KIECHIRU ethylene JIAMINTORI acetic acid, an ethylene glycol diethylether amine tetrapod acetic acid, an ethylenediamine tetrapod propionic acid, a pyrophosphoric acid, and TORI phosphoric acid as an example of the water-soluble sequestering agent used for this invention is mentioned.

[0052] 6. The ink constituent by the manufacturing method this invention of an ink constituent can manufacture the aforementioned component by distributing and mixing by the suitable

method. Preferably a pigment, a macromolecule dispersant, and water first A suitable disperser for example, a ball mill, a sand mill, attritor, a roll mill, and an agitator mill — It mixes by a Henschel mixer, the colloid mill, the ultrasonic homogenizer, the jet mill, on-GUMIRU, etc., and uniform pigment dispersion liquid are prepared. subsequently After the boiling point adds a water-soluble organic solvent 180 degrees C or more, sugar, pH regulator, antiseptics, an antifungal agent, etc. to water and makes it dissolve in it enough, the polymer emulsion which makes the aforementioned polymer particle a particulate material is added, it fully stirs in ordinary temperature by the suitable disperser, and an ink solvent is prepared. Stirring the aforementioned pigment dispersion liquid by the suitable disperser, the aforementioned ink solvent is dropped gradually and stirred enough [ further ]. It filters in order to remove the big and rough particle and foreign matter leading to blinding, after fully agitating, and the target ink constituent is obtained.

[0053] In addition, as described above, as for a sequestering agent, it is desirable to be mixed with other components in advance of addition of a polymer particle.

[0054] 7. The ink constituent by the ink-jet record method this invention is preferably used for the ink-jet record method as above-mentioned. Furthermore, the ink constituent by this invention is preferably used for the color ink-jet record method using two or more color ink constituents. This color ink-jet record method is explained using a drawing.

[0055] The ink-jet recording device of drawing 1 contains an ink constituent on a tank, and is a mode by which an ink constituent is supplied to a recording head through an ink tube. That is, a recording head 1 and the ink tank 2 are opened for free passage by the ink tube 3. Here, the interior is divided and, as for the ink tank 2, it comes to prepare the room of two or more color ink constituents by the ink constituent and the case.

[0056] A recording head 1 moves by the timing belt 6 driven by the motor 5 along with carriage 4. On the other hand, the paper 7 which is a record medium is put on the position which meets a recording head 1 by the platen 8 and the guide 9. In addition, in this mode, it comes to prepare a cap 10. A suction pump 11 is connected with a cap 10, and the so-called cleaning operation is performed. The attracted ink constituent is collected and put on the waste ink tank 13 through a tube 12.

[0057] The enlarged view of the nozzle side of a recording head 1 is shown in drawing 2 . The portion shown by 1c is the nozzle side of an ink constituent, and a yellow ink constituent, a Magenta ink constituent, a cyano ink constituent, and a black ink constituent are breathed out from nozzles 22, 23, 24, and 25, respectively.

[0058] Furthermore, the ink-jet record method using the recording head of a publication is explained to this drawing 2 using drawing 3 . A recording head 1 moves in the direction of arrow A. Between the movement, an ink constituent is printed and a printing area 31 is formed.

[0059] Furthermore, there are some to which a supplement of an ink constituent is performed by exchanging the cartridge which is an ink tank in an ink-jet recording device. Moreover, this ink tank may be united with a recording head.

[0060] The desirable example of the ink-jet recording device using such an ink tank is shown in drawing 4 . The same reference number was attached about the member same all over drawing as the equipment of drawing 1 . In the mode of drawing 4 , it comes to unite a recording head 1 with the ink tank 2. You may be the same as that of the equipment of drawing 1 to printing method fundamentally. And in this mode, both a recording head 1 and the ink tank 2 move in a carriage 4 top.

[0061] 8. According to the desirable mode of this invention, the ink constituent by this invention is preferably used for the record method using two liquid with the reaction mixture which comes to contain the reaction agent which contacts an ink constituent and this ink constituent and generates an aggregate at the record method pan using 2 liquid. According to this method, it excels in fixing nature, and excels in \*\*\*\*\* and scuff resistance, and water resistance, and the picture which has good OD value and good glossiness can be acquired. A reaction agent collapses the distributed state of color material and a polymer emulsion, and the reason produces an aggregate, and has the fixing nature which was excellent to record media, such as paper, and high OD value and high glossiness, and it is thought that a high-definition picture

without feathering, bleeding, and a blot is realized.

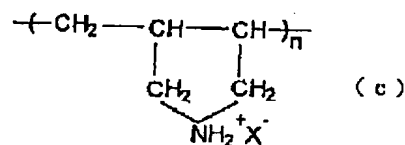
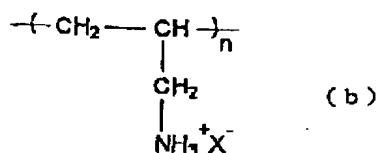
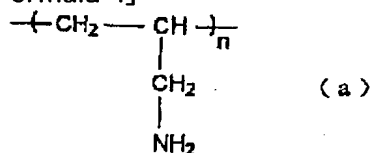
[0062] As an example of the reaction agent which contacts the ink constituent by this invention and generates an aggregate, polyvalent metallic salt, the poly allylamine, and/or its derivative are mentioned. The polyvalent metal ion originating in especially polyvalent metallic salt forms the ligand structure and chelate structure which a polymer particle has, collapses the distributed state of a polymer particle quickly, and promotes formation of an aggregate. Consequently, color material has osmosis in a record medium suppressed, and can realize a picture with little bleeding. Moreover, a part of ligand structures form the metal ion and chelate on a record medium as above-mentioned, and fix color material to a record intermediation body surface firmly. Moreover, the ligand structure of a polymer particle, and directly, although the poly allylamine or its derivative as a reaction agent does not react, it collapses the distributed state of a polymer particle quickly, and promotes formation of an aggregate. Moreover, the ligand structure of a polymer particle is firmly combined with the metal ion on a record medium. Therefore, even if it is the case where the poly allylamine or its derivative as a reaction agent is used, and it is few, the picture excellent in scratch-proof nature which is bleeding is realizable.

[0063] As polyvalent metallic salt, it consists of polyvalent metal ion more than divalent, and an anion combined with these polyvalent metal ion, and a meltable thing is used for water. As an example of polyvalent metal ion, trivalent metal ion, such as divalent-metal ion, such as calcium<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, nickel<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, and Ba<sup>2+</sup>, aluminum<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and Cr<sup>3+</sup>, raises, and it is \*\*\*\*. As an example of an anion, they are Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and I<sup>-</sup>. Br<sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, etc. are raised, and they are a nitrate ion or carboxylic-acid ion preferably. Here, carboxylic-acid ion is guided from the carboxylic acid chosen from the group which consists of a saturation aliphatic monocarboxylic acid of carbon numbers 1-6, and a ring formula monocarboxylic acid of carbon numbers 7-11 preferably. As a desirable example of the saturation aliphatic monocarboxylic acid of carbon numbers 1-6, formic acid, an acetic acid, a propionic acid, an isobutyric acid, a valeric acid, an isovaleric acid, a pivalic acid, a hexanoic acid, etc. are mentioned. Especially formic acid and an acetic acid are desirable. It may be replaced by the hydroxyl group, a benzoic acid, a naphthoic acid, etc. are mentioned as a desirable example of such a carboxylic acid, and the hydrogen atom on the saturated-aliphatic-hydrocarbon machine of this monocarboxylic acid is a benzoic acid more preferably.

[0064] Moreover, the derivative which the poly allylamine and the poly allylamine derivative can be meltable in water, and can be the cation system macromolecule which carries out an electric charge to plus underwater, for example, is expressed with the following formula (a), a formula (b), and a formula (c) is mentioned.

[0065]

[Formula 4]





(X- expresses a chloride ion, a bromide ion, iodide ion, a nitrate ion, a phosphate anion, a sulfate ion, acetic-acid ion, etc. among a formula.)

Furthermore, the copolymer of polymer and diaryl methylanmmmonium chloride which the allylamine and the diarylamine copolymerized, and a sulfur dioxide can be used.

[0066] The reaction mixture used in this invention comes to contain polyvalent metallic salt, the poly allylamine and/or the poly allylamine derivative, and water fundamentally.

[0067] although the concentration of the aforementioned polyvalent metallic salt in this reaction mixture may be suitably determined in a quality of printed character and the range from which the effect of blinding prevention is acquired, it is about 0.1 to 40 that is reaction mixture preferably % of the weight, and is about 5 to 25 % of the weight more preferably. Moreover, as for the concentration of the aforementioned poly allylamine in this reaction mixture, and/or the poly allylamine derivative, it is desirable that it is 0.5 to 10 of reaction mixture % of the weight. .

[0068] Moreover, in this invention, a bird clapper is desirable to reaction mixture including wetting agents, such as a high-boiling point organic solvent. As a desirable example of a high-boiling point organic solvent, what was indicated by the term of an ink constituent is mentioned. A high-boiling point organic solvent prevents the blinding of a head by preventing dryness of reaction mixture.

[0069] although especially the addition of a high-boiling point organic solvent is not limited — desirable — It is about 0.5 – 40 % of the weight, and is about 2 – 20 % of the weight more preferably.

[0070] According to the more desirable mode of this invention, it is desirable to add the triethylene-glycol monobutyl ether and a glycerol as a high-boiling point organic solvent. When adding combining these, the addition of the triethylene-glycol monobutyl ether and a glycerol has about 10 – 20 % of the weight, and about 1 – 15 desirable % of the weight respectively. Moreover, this reaction mixture may add the aforementioned surfactant. In addition, in order to raise preservation stability, you may add pH regulators, such as ammonia, antiseptics, an antifungal agent, etc. to reaction mixture if needed.

[0071] Moreover, this reaction mixture is good also as what added color color material, was colored and has the function of an ink constituent.

[0072] Only the place to which an ink constituent is made to adhere about adhesion in the record medium of reaction mixture may be which mode of the method to which reaction mixture is made to adhere alternatively, and the method of making reaction mixture adhere to the whole paper. Although the former can hold down the consumption of reaction mixture to necessary minimum and is economical, a certain amount of precision is required of the position to which both reaction mixture and an ink constituent are made to adhere. On the other hand, although a demand of the precision of the adhesion position of reaction mixture and an ink constituent is eased for the latter compared with the former, a lot of reaction mixture is made to adhere to the whole paper, and paper tends to curl in the case of dryness. Therefore, it may be determined in consideration of the combination of an ink constituent and reaction mixture whether to adopt which method.

[0073] As for the above-mentioned ink constituent and reaction mixture, according to the desirable mode of this invention, it is desirable to be applied to a record medium by the so-called ink-jet record method. That is, the record method which breathes out a drop from the ink discharge opening of an ink-jet recording head, is made to adhere to a record medium, and forms a picture is desirable.

[0074] The ink-jet record method using the ink constituent and reaction mixture by this invention is further explained using a drawing.

[0075] The ink-jet recording device of drawing 5 contains an ink constituent and reaction mixture on a tank, and is a mode by which an ink constituent and reaction mixture are supplied to a recording head through an ink tube. That is, a recording head 51 and the ink tank 52 are opened for free passage by the ink tube 3. Here, the interior is divided and, as for the ink tank 52, it comes to prepare the room of two or more color ink constituents, and the room of reaction mixture by the ink constituent and the case.

[0076] A recording head 51 moves by the timing belt 6 driven by the motor 5 along with carriage 4. On the other hand, the paper 7 which is a record medium is put on the position which meets a recording head 51 by the platen 8 and the guide 9. In addition, in this mode, it comes to prepare a cap 10. A suction pump 11 is connected with a cap 10, and the so-called cleaning operation is performed. The attracted ink constituent is collected and put on the waste ink tank 13 through a tube 12.

[0077] The enlarged view of the nozzle side of a recording head 51 is shown in drawing 6. The portion shown by 51b is the nozzle side of reaction mixture, and it comes to prepare the nozzle 21 by which reaction mixture is breathed out in lengthwise. On the other hand, the portion shown by 51c is the nozzle side of an ink constituent, and a yellow ink constituent, a Magenta ink constituent, a cyano ink constituent, and a black ink constituent are breathed out from nozzles 22, 23, 24, and 25, respectively.

[0078] Furthermore, the ink-jet record method using the recording head of a publication is explained to this drawing 6 using drawing 7. A recording head 51 moves in the direction of arrow A. Between the movement, reaction mixture is breathed out from nozzle side 51b, and the band-like reaction mixture adhesion field 61 is formed on a record medium 7. Next, the specified quantity transfer of the record medium 7 is carried out at the direction arrow B of an ejection. A recording head 51 moves to Arrow A and an opposite direction all over drawing, and returns to the position at the left end of a record medium 7 in the meantime. And an ink constituent is printed to the reaction mixture adhesion field to which reaction mixture has already adhered, and a printing area 62 is formed in it.

[0079] Moreover, it is also possible to put in order and constitute all nozzles in a recording head 51 at a longitudinal direction like a publication in drawing 8. All over drawing, 41a and 41b are the regurgitation nozzles of reaction mixture, and a yellow ink constituent, a Magenta ink constituent, a cyano ink constituent, and a black ink constituent are breathed out from nozzles 42, 43, 44, and 45, respectively. And as for the outward trip which a recording head 51 moves in the direction of arrow A, reaction mixture is breathed out from nozzle 41b, reaction mixture is adhered on a record medium and the predetermined ink of the nozzles 42-45 is breathed out by the same part. Moreover, in a return trip, from nozzle 41a, reaction mixture is breathed out, reaction mixture is adhered on a record medium and the predetermined ink of the nozzles 42-45 is breathed out by the same part. the outward trip on which a recording head 51 goes and comes back to a carriage top in the recording head of such a mode, and a return trip — also in any, it is a printable point and printing at a speed quicker than the case where the recording head shown in drawing 7 is used can be expected

[0080] Moreover, it is also desirable to form a buffer band between the regurgitation nozzle of reaction mixture and the regurgitation nozzle of an ink constituent, and to prevent contact to reaction mixture and an ink constituent in a nozzle side like a recording head 1 like the publication to drawing 9. All over drawing, 61, 62, 63, and 64 are the regurgitation nozzles of a yellow ink constituent, a Magenta ink constituent, a cyano ink constituent, and a black ink constituent, respectively, 66 is the regurgitation nozzle of reaction mixture, and 65 is the buffer band formed in order to avoid contact to reaction mixture and an ink constituent.

[0081] Furthermore, there are some to which a supplement of an ink constituent is performed by exchanging the cartridge which is an ink tank in an ink-jet recording device. Moreover, this ink tank may be united with a recording head.

[0082] The desirable example of the ink-jet recording device using such an ink tank is shown in drawing 10. The same reference number was attached about the member same all over drawing as the equipment of drawing 1. In the mode of drawing 10, it comes to unite recording heads 51a and 51b with the ink tanks 52a and 52b. The regurgitation of an ink constituent and the reaction mixture shall be carried out for recording heads 51a or 51b, respectively. You may be the same as that of the equipment of drawing 5 to printing method fundamentally. And in this mode, both recording head 51a, ink tank 52a [ and ], recording head 51a, and ink tank 52b move in a carriage 4 top.

[0083]

[Example] Manufacture of the polymer particle 1: Inside \*\* was heated to 70 degrees C, having

added 100ml of distilled water, and 0.1g of potassium persulfate to the agitator, the thermometer, the reflux condenser, and the flask equipped with the tap funnel, and carrying out a nitrogen purge to them under stirring. Subsequently, 100ml [ of distilled water ], 1.0g [ of sodium dodecylbenzenesulfonate ], and styrene 30g, n-lauryl methacrylate 40g and 5g [ of methacrylic acids ], and meta-KURORIRU acetone (it prepares according to Makromol.Chem. and 29,151 (1959)) 10g was mixed and stirred, and the emulsification object was prepared. This was gradually dropped in the above-mentioned flask using the tap funnel. The obtained emulsion was cooled to the room temperature and this emulsion was filtered with the 0.4-micrometer filter, and it prepared with distilled water so that the concentration of a polymer particle might become 30%. The obtained emulsion was that whose minimum membrane formation temperature is 20 degrees C.

[0084] It prepared by the method of showing the black ink of a publication in the table below manufacture of ink below.

[0085]

[Table 1]

	ブラック インク 1	ブラック インク 2	ブラック インク 3
カーボンブラック MA 7	5	5	5
スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤)	1	1	1
ポリマー微粒子 1	3	3	3
グリセリン	15	15	15
2-ピロリドン	—	—	2
マルチトール	—	7	6.3
スクロース	—	—	0.7
水酸化カリウム	—	—	0.1
トリエタノールアミン	—	—	0.9
エチルアルコール	—	—	2
純水	残	残	残

[Table 2]

	ブラック インク 4	ブラック インク 5
カーボンブラック MA 7	—	5
カーボンブラック Raven 1080	5	—
スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤)	1	1
マイクロジェル E-5002	—	3.5
グリセリン	10	10
2-ピロリドン	2	2
マルチトール	—	6.3
スクロース	—	0.7
エチルアルコール	—	4
純水	残	残

[0086] After mixing ion exchange water with black ink 1 carbon black MA 7 (Mitsubishi Chemical, Inc. make) and the dispersant and making it distribute in a sand mill (made in the Yasukawa factory) for 2 hours with a glass bead (for it to be the amount of 1.5 times of mixture at the diameter of 1.7mm, and a weight), the glass bead was removed and carbon black dispersion liquid were prepared. Subsequently, after adding 10 water % of the weight (polymer particle concentration : 3 % of the weight) of polymer emulsions and the water glycerol which distributed the polymer particle 1 in water and agitating for 20 minutes in ordinary temperature, in the state

where it agitated, the above-mentioned carbon black dispersion liquid were dropped gradually, and were agitated for 20 more minutes. This was filtered with the 5-micrometer membrane filter, and the ink for ink-jet record was obtained.

[0087] After mixing ion exchange water with black ink 2 carbon black MA 7 and the dispersant and making it distribute in a sand mill (made in the Yasukawa factory) for 2 hours with a glass bead (for it to be the amount of 1.5 times of mixture at the diameter of 1.7mm, and a weight), the glass bead was removed and carbon black dispersion liquid were prepared. Subsequently, after adding 10 % of the weight (polymer particle concentration : 3 % of the weight) of water polymer emulsions which distributed the polymer particle 1 in water, the glycerol, and the maltitol and agitating for 20 minutes in ordinary temperature, in the state where it agitated, the above-mentioned carbon black dispersion liquid were dropped gradually, and were agitated for 20 more minutes. This was filtered with the 5-micrometer membrane filter, and the ink for ink-jet record was obtained.

[0088] After mixing ion exchange water with black ink 3 carbon black MA 7 and the dispersant and making it distribute in a sand mill (made in the Yasukawa factory) for 2 hours with a glass bead (for it to be the amount of 1.5 times of mixture at the diameter of 1.7mm, and a weight), the glass bead was removed and carbon black dispersion liquid were prepared. Subsequently, after adding 10 % of the weight (polymer particle concentration : 3 % of the weight) of water polymer emulsions which distributed in water the polymer particle 1 which has an acetoacetate machine in ion exchange water, a glycerol, 2-pyrrolidone, a maltitol, a sucrose, a potassium hydroxide, a triethanolamine, and ethyl alcohol and agitating for 20 minutes in ordinary temperature, in the state where it agitated, the above-mentioned carbon black dispersion liquid were dropped gradually, and were agitated for 20 more minutes. This was filtered with the 5-micrometer membrane filter, and the ink for ink-jet record was obtained.

[0089] Black ink 4 carbon black Raven Ion exchange water was mixed with 1080 (Colombia carbon company make) and the dispersant, the back glass bead distributed in the sand mill (made in the Yasukawa factory) for 2 hours with the glass bead (it is the amount of 1.5 times of mixture at the diameter of 1.7mm and a weight) was removed, and carbon black dispersion liquid were prepared. Subsequently, after adding the glycerol and 2-pyrrolidone to water and agitating for 20 minutes in ordinary temperature, in the state where it agitated, the above-mentioned carbon black dispersion liquid were dropped gradually, and were agitated for 20 more minutes. This was filtered with the 5-micrometer membrane filter, and the ink for ink-jet record was obtained.

[0090] After mixing ion exchange water with black ink 5 carbon black MA 7 and the dispersant and making it distribute in a sand mill (made in the Yasukawa factory) for 2 hours with a glass bead (for it to be the amount of 1.5 times of mixture at the diameter of 1.7mm, and a weight), the glass bead was removed and carbon black dispersion liquid were prepared. Subsequently, it is a styrene-acrylic resin emulsion with a minimum membrane formation temperature of about 80 degrees C to ion exchange water. After adding the micro gel E-5002 (the aqueous emulsion of a styrene-acrylic copolymer, the minimum membrane formation temperature : degrees C [ about 80 ], Nippon Paint Co., Ltd. make), a glycerol and 2-pyrrolidone, a maltitol, a sucrose, and ethyl alcohol and agitating for 20 minutes in ordinary temperature, in the state where it agitated, the above-mentioned carbon black dispersion liquid were dropped gradually, and were agitated for 20 minutes. This was filtered with the 5-micrometer membrane filter, and the ink for ink-jet record was obtained.

[0091] Ink evaluation test evaluation 1: Using blinding property ink jet printer MJ-700V2C (the SEIKO EPSON incorporated company make), it was filled up with ink and the alphanumeric character was continuously printed for 10 minutes. Then, the printer was suspended and it was left for one week under the environment of the temperature of 40 degrees C, and 25% of humidity, without acting as a cap. The alphanumeric character was again printed after neglect and the number of times of return operation taken to obtain a quality of printed character equivalent to neglect before was investigated. The judgment of evaluation was performed in accordance with the following criteria.

:C from which a quality of printed character equivalent to the first stage was not obtained in return operation more than :B6 time from which the quality of printed character equivalent to the

first stage was obtained in return operation of :A3-5 time from which the quality of printed character equivalent to the first stage was obtained in zero - two return operation — the result was as being shown in the following table

[0092] an Evaluation 2:preservation stability glass bottle — ink 50cc — putting in — sealing — 60 degrees C — two weeks — or it was left for four weeks and the existence of viscosity and a foreign matter (sediment) was investigated Evaluation was performed as follows.

:D which :C foreign matter which changed in the range in which viscosity exceeds 1.0cps although there was no generating of :B foreign matter from which viscosity changed in less than 1.0cps although there was no generating of :A foreign matter without generating of a foreign matter and change of viscosity generated — the result was as being shown in the following table

[0093] Evaluation 3: The following ink evaluation examination was performed about the black ink 1-5 of the \*\*—proof (fault) nature (line—proof marker nature) above. Printing method carried out as follows. That is, the character was printed on each following paper by ink jet printer MJ-700V2C (the SEIKO EPSON incorporated company make). The discharge quantity of ink was set it as 0.07microg/dot, and density was set to 360dpi. The used printing examination paper is as follows.

- \*\* Xerox P paper (Xerox Corp. make)
- \*\* Ricopy 6200 paper (Ricoh Co., Ltd. make)
- \*\* Xerox 4024 paper (Xerox Corp. make)
- \*\* Neenah Bond paper (Kimberly Clark Corp. make)
- \*\* Xerox R paper (— recycled paper by Xerox Corp.)
- \*\* Eyebrows \*\*\*\* (— recycled paper by Honshu Paper Co., Ltd.)

Yellow aquosity fluorescence pen by the zebra company after carrying out the air drying of the obtained printed matter for 24 hours ZEBRA PEN2 (trademark) is used and it is a printer graphic Writing pressure 4.9x105 N/m2 It ground, and the existence of the dirt of the yellow section was observed visually and evaluated as follows.

:D with the form which dirt generates in :C1 time grinding which has the form which dirt generates in the 2nd time of grinding although there is no generating of dirt at :B1 time grinding which has the form which dirt generates in the 3rd time although :A2 time grinding which dirt does not produce at all does not have generating of dirt even if it grinds 3 times — the result was as being shown in the following table

[0094] Evaluation 4: Waterdrop was dropped on the printing section of the printed matter obtained by the waterproof evaluation 3, the state of a printing object was observed visually, and it evaluated in accordance with the following criteria. : : in which the circumference of the printing portion which trickled :B waterdrop which can do a mark (watermark) into the circumference of the printing portion which trickled :A waterdrop which does not have change in the printing portion which trickled waterdrop spreads — C — the result was as being shown in the following table

[Table 3]

Evaluation 1 Evaluation 2 Evaluation 3 Evaluation 4 Two weeks Four weeks Black ink 1 A A D A  
A blank ink 2 A A D A A black ink 3 A A D A A blank ink 4 C D D D C black ink 5 A A A C —

[0095] The color ink shown in the table below manufacture of color ink was prepared by the method shown below.

[Table 4]

	カラーインクセット1		
	シアン インク	マゼンタ インク	イエロー インク
KETBLUE X-1 (シアン顔料)	2	—	—
KETRED 309 (マゼンタ顔料)	—	2	—
KETYELLOW 403 (イエロー顔料)	—	—	2
スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤)	1	1	1
ポリマー微粒子1	3	3	3
グリセリン	10	10	10
2-ピロリドン	2	2	2
マルチトール	6.3	6.3	6.3
スクロース	0.7	0.7	0.7
エチルアルコール	4	4	4
純水	残	残	残

[0096] Color ink set 1 cyanogen ink cyanogen pigment KETBLUEE Ion exchange water is mixed with X-1 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) and a dispersant, and it is a glass bead in a sand mill (made in the Yasukawa factory). (it is the amount of 1.5 times of mixture at the diameter of 1.7mm, and a weight) After making it distribute for 2 hours, the glass bead was removed and cyano pigment dispersion liquid were prepared. Subsequently, after adding 10 % of the weight (polymer particle concentration : 3 % of the weight) of water polymer emulsions which distributed in water the polymer particle 1 which has an acetoacetate machine in ion exchange water, a glycerol, 2-pyrrolidone, a maltitol, a sucrose, and ethyl alcohol and agitating for 20 minutes in ordinary temperature, in the state where it agitated, the above-mentioned pigment dispersion liquid were dropped gradually, and were agitated for 20 more minutes. This was filtered with the 5-micrometer membrane filter, and the ink for ink-jet record was obtained.

It is the Magenta pigment KETRED to a Magenta ink pigment. 309 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) was used, and also it prepared by the same method as (cyano ink 1).

It is the yellow pigment KETYELLOW to a yellow ink pigment. 403 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) was used, and also it prepared by the same method as (cyano ink 1).

[0097] The component of the manufacture following of reaction mixture was mixed, and reaction mixture was prepared.

Reaction mixture 1 A magnesium nitrate and 6 hydrate 25 % of the weight Triethylene glycol The monobutyl ether 10 % of the weight Glycerol 20 % of the weight Ammonia 0.5 % of the weight Pure water 5 % of the weight (20% solution of a poly allylamine shown by the formula (a), the molecular weight 10,000 [ about ], Nitto Boseki Co., Ltd. make) of residue reaction mixture 2 PAA-L Triethylene glycol monobutyl ether 10 % of the weight 20 % of the weight of glycerols Pure water Residue [0098] Evaluation 5: It printed on each following paper using the above-mentioned reaction mixture 1 or 2 and black ink 1-5 using the ink-jet recording device of quality-of-printed-character (blot) drawing 5 . Printing printed the alphabet of 24 characters in black ink, after printing reaction mixture by duty 100% first. Discharge quantity set it as 0.07microg/dot, and density set reaction mixture and ink to 360dpi. The used printing examination paper is shown below.

\*\* Xerox P paper (Xerox Corp. make)

\*\* Ricopy 6200 paper (Ricoh Co., Ltd. make)

\*\* Xerox 4024 paper (Xerox Corp. make)

\*\* Neenah Bond paper (Kimberly Clark Corp. make)

\*\* Xerox R paper (— recycled paper by Xerox Corp.)

\*\* Eyebrows \*\*\*\*\* (— recycled paper by Honshu Paper Co., Ltd.)

About the alphabet of 24 characters printed by the above-mentioned method, the generating number of a blot was counted, and it classified as follows and evaluated.

the generating number of a blot — the generating number of a less than 100 piece D blot — the generating number of a less than 500-1000 Piece :E blot — More than 1000 :F — the result was

as being shown in Table 5 : the generating number of A blot — less than 100–250 pieces : the generating number of B blot — less than 250–350 pieces : the generating number of C blot — less than 350–500 pieces :

[0099] Evaluation 6: The same examination as the above-mentioned evaluation 3 was performed about the printed matter obtained by the \*\*–proof (fault) nature (line–proof marker nature) above-mentioned evaluation 5. The evaluation result was as being shown in Table 5.

[0100] Evaluation 7: It printed on each following paper using reaction mixture 1 or 2 and black ink 1–5 using the ink-jet recording device of OD value drawing 5 . After printing having performed solid printing and printing reaction mixture by duty 100%, black ink was printed by duty 100%. Discharge quantity set it as 0.07microg/dot, and density set reaction mixture and ink to 360dpi. It is Macbeth about the reflective OD value of the solid portion of the obtained printed matter. It measured by TR927 (made in Macbeth). The result was as being shown in Table 5.

[0101] It printed by duty 100% on each following paper using the ink-jet recording device of evaluation 8. printing nonuniformity drawing 5 . The method of printing is the same as that of the case of evaluation 1.

Ricopy 6200 paper (Ricoh Co., Ltd. make)

Canon dry (Canon, Inc. make)

The acquired printing picture is used and it is Machbeth about the reflective OD value. It measured using PCMI (made in Macbeth). OD values of five points with an arbitrary printing portion were measured, and the average was calculated. This procedure was repeated 5 times and the maximum and the minimum value of the five averages were calculated. On practical use, less than further 0.4 are desirable satisfactory in this difference being less than 0.5.

the difference of OD value — less than 0.3 : the difference of an AOD value — 0.3 to less than 0.4 : the difference of a BOD value — 0.4 or more : C — the result was as being shown in Table 5

[0102] The ink-jet recording device of evaluation 9. water resistance drawing 5 is used, and it is an ink jet printer. Waterdrop was dropped on the printing section of the printed matter printed on the exclusive gloss film for MJ-700V2C (the SEIKO EPSON incorporated company make), and viewing observed and estimated the state of a printing object.

There is no change in the printing portion which trickled waterdrop. : :C which the circumference of the printing portion which trickled :B waterdrop which can do a mark (watermark) into the circumference of the printing portion which trickled A waterdrop spreads, or comes floating — the result was as being shown in Table 5

[0103]

[Table 5]

Evaluation 5 Evaluation 6 Evaluation 7 Evaluation 8 Evaluation 9 Ink Reaction mixture Black ink 1

Reaction mixture 1 A A 1.60 A A black ink 1 Reaction mixture 2 B A 1.60 A A blank ink 2

Reaction mixture 1 A A 1.60 A A black ink 3 Reaction mixture 1 A A 1.63 A A blank ink 4

Reaction mixture 1 F D 1.25 C C black ink 5 Reaction mixture 1 D C 1.42 —[0104] Evaluation

10: After making reaction mixture adhere to the above-mentioned recording paper in duty 100% at each paper using color bleeding ink jet printer MJ-700V2C (the SEIKO EPSON incorporated company make), color ink (cyanogen, a Magenta, yellow) and black ink (character) were simultaneously printed by duty 100%. Mixture of the uneven color in the character boundary portion of the obtained printed matter was observed visually, and was evaluated as follows.

When there is no mixture of a color and a boundary is clear : When mixture of a color occurs in the shape of an A mustache : When a color is mixed, so that the profile of B characters did not clarify : It was as being shown in NG consequently \*\*, and Table 6.

[0105]

[Table 6]

Evaluation 10 Color ink set 1 Black ink 1 Reaction mixture 1 A [0106] Manufacture

Makromol.Chem.193 of the polymer particle 2 and the method of 2150 (1992) publications were followed. Namely, p-hydroxy acetophenone 20g was heated at 120 degrees C in the 100ml propionic anhydride for 1 hour. The obtained solution was cooled by ice bus and it let dry 3

fluoridation boron pass quickly in the place which carried out for about 5 hours and the viscosity

of a solution went up.

[0107] At 0 degree C, after 2-hour neglect, 500ml of sodium acetate solution of 1M was added, and it flowed back for 1 hour. The organic product was separated after gentle placement one whole day and night. The water-soluble product was neutralized by 100g of sodium bicarbonates, and it extracted by ether 500ml. Furthermore, 300ml of water washed. The ether extract which remained was extracted in the 500ml sodium-hydroxide solution of 1.5M, and the alkali extract was neutralized by the concentrated hydrochloric acid. It cooled by \*\*\*\* for 2 hours, and oily matter was solidified. Sublimation refined the product of the obtained poor quality, after dissolving in benzene, it recrystallized and 1-(4-hydroxyphenyl)-1 and 3-2,4-pentanedione was obtained.

[0108] 4. The mixture (1-(4-hydroxyphenyl)-1 and 3-2,4-pentanedione of 93 g, 7.50g 4-(6-bitter taste RIROIROKISHIHEKI siloxy) benzoin acid, and 6.86g) of an N and N'-dicyclohexylcarbodiimide was stirred at 0 degree C in 20ml ethyl acetate for 1 hour, and was further stirred at the room temperature for 24 hours. Insoluble N and the N'-dicyclohexyl urea were carried out the \*\* exception, obtained \*\*\*\*\* was distilled, and 4-(1, 3-dioxy pentyl) phenyl-4-(6-AKURIRO yloxy HEKIROKISHI) benzoate was obtained. Inside \*\* was heated to 70 degrees C, having added 100ml of distilled water, and 0.1g of potassium persulfate to the agitator, the thermometer, the reflux condenser, and the flask equipped with the tap funnel, and carrying out a nitrogen purge to them under churning. Subsequently, 100ml [ of distilled water ], 1.0g [ of sodium dodecylbenzenesulfonate ], and styrene 30g, 2-ethylhexyl acrylate 55g and 5g [ of methacrylic acids ], and 4-(1, 3-dioxy pentyl) phenyl-4-(6-bitter taste RIROIROKISHIHEKI siloxy) benzoate 10g was mixed and agitated, and the emulsification object was prepared. This was gradually dropped in the above-mentioned flask using the tap funnel. The obtained emulsion was cooled to the room temperature and this emulsion was filtered with the 0.4-micrometer filter, and it prepared with distilled water so that the concentration of a polymer particle might become 30%. The obtained emulsion was that whose minimum membrane formation temperature is 20 degrees C.

[0109] Black ink 11 carbon-black MA7(Mitsubishi Chemical, Inc. make) 5 % of the weight, and 1 % of the weight of styrene-acrylic-acid copolymer dispersants and ion exchange water were mixed, after making it distribute in a sand mill (made in the Yasukawa factory) for 2 hours with a glass bead (for it to be the amount of 1.5 times of mixture at the diameter of 1.7mm, and a weight), the glass bead was removed and carbon black dispersion liquid were prepared. Subsequently, 0.1 % of the weight of ethylene-diamine-tetraacetic acid was dissolved in ion exchange water, 15 % of the weight of glycerols was added further, and this solution was stirred for 20 minutes in ordinary temperature. This solution was gradually dropped at the above-mentioned carbon black dispersion liquid stirred by the disperser, and was fully agitated. Furthermore, 10 % of the weight (concentration of a polymer particle : 3 % of the weight) of water polymer emulsions which distributed the polymer particle 2 in water was gradually dropped at this solution in the state where it agitated, and it fully agitated in ordinary temperature. This was filtered with the 5-micrometer membrane filter, and the ink constituent was obtained.

[0110] Black ink 12 carbon-black MA7(Mitsubishi Chemical, Inc. make) 5 % of the weight, and 1 % of the weight of styrene-acrylic-acid copolymer dispersants and ion exchange water were mixed, after making it distribute in a sand mill (made in the Yasukawa factory) for 2 hours with a glass bead (for it to be the amount of 1.5 times of mixture at the diameter of 1.7mm, and a weight), the glass bead was removed and carbon black dispersion liquid were prepared. Subsequently, 0.1 % of the weight of ethylene-diamine-tetraacetic acid was dissolved in ion exchange water, 15 % of the weight of glycerols and 7 % of the weight of maltitols were added further, and this solution was stirred for 20 minutes in ordinary temperature. This solution was gradually dropped at the above-mentioned carbon black dispersion liquid agitated by the disperser, and was fully agitated. Furthermore, 10 % of the weight (concentration of a polymer particle : 3 % of the weight) of water polymer emulsions which distributed the polymer particle 2 in water was gradually dropped at this solution in the state where it agitated, and it fully agitated in ordinary temperature. This was filtered with the 5-micrometer membrane filter, and the ink constituent was obtained.

[0111] Black ink 13 carbon-black MA7(Mitsubishi Chemical, Inc. make) 5 % of the weight, and 1 %



of the weight of styrene-acrylic-acid copolymer dispersants and ion exchange water were mixed, after making it distribute in a sand mill (made in the Yasukawa factory) for 2 hours with a glass bead (for it to be the amount of 1.5 times of mixture at the diameter of 1.7mm, and a weight), the glass bead was removed and carbon black dispersion liquid were prepared. Subsequently, 0.1 % of the weight of ethylene-diamine-tetraacetic acid was dissolved in ion exchange water, 15 % of the weight of glycerols, 15 % of the weight of glycerols, 2 % of the weight of 2-pyrrolidones, 6.3 % of the weight of maltitols, 0.7 % of the weight of sucroses, 0.1 % of the weight of potassium hydroxides, 0.9 % of the weight of triethanolamines, and 2 % of the weight of ethyl alcohol were added further, and it stirred for 20 minutes in ordinary temperature. This solution was gradually dropped at the above-mentioned carbon black dispersion liquid agitated by the disperser, and was fully agitated. Furthermore, water polymer emulsion which distributed the polymer particle 2 in this solution in the state where it agitated at water 10 % of the weight (concentration of a polymer particle : 3 % of the weight) was dropped gradually, and it fully agitated in ordinary temperature. This was filtered with the 5-micrometer membrane filter, and the ink constituent was obtained.

About the ink constituent beyond an ink evaluation examination, the above-mentioned evaluation examinations 1, 2, and 3 were carried out. The result was as being shown in the following table.

[Table 7]

Evaluation 1 Evaluation 2 Evaluation 3 Two weeks Four weeks Black ink 11 A A A A Blank ink 12 A A A A Black ink 13 A A A A Printing using 2 liquid combined with the above-mentioned reaction mixture 1 was performed again, and the evaluation examinations 5 and 6 were performed. The result was as being shown in the following table.

[Table 8]

	評価 5	評価 6
ブラックインク 1 1	A	A
ブランクインク 1 2	A	A
ブラックインク 1 3	A	A

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

EXAMPLE

---

[Example] Manufacture of the polymer particle 1: Inside \*\* was heated to 70 degrees C, having added 100ml of distilled water, and 0.1g of potassium persulfate to the agitator, the thermometer, the reflux condenser, and the flask equipped with the tap funnel, and carrying out a nitrogen purge to them under stirring. Subsequently, 100ml [ of distilled water ], 1.0g [ of sodium dodecylbenzenesulfonate ], and styrene 30g, n-lauryl methacrylate 40g and 5g [ of methacrylic acids ], and meta-KURORIRU acetone (it prepares according to Makromol.Chem. and 29,151 (1959)) 10g was mixed and stirred, and the emulsification object was prepared. This was gradually dropped in the above-mentioned flask using the tap funnel. The obtained emulsion was cooled to the room temperature and this emulsion was filtered with the 0.4-micrometer filter, and it prepared with distilled water so that the concentration of a polymer particle might become 30%. The obtained emulsion was that whose minimum membrane formation temperature is 20 degrees C.

[0084] It prepared by the method of showing the black ink of a publication in the table below manufacture of ink below.

[0085]

[Table 1]

	ブラック インク 1	ブラック インク 2	ブラック インク 3
カーボンブラック MA 7	5	5	5
スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤)	1	1	1
ポリマー微粒子 1	3	3	3
グリセリン	15	15	15
2-ピロリドン	—	—	2
マルチトール	—	7	6.3
スクロース	—	—	0.7
水酸化カリウム	—	—	0.1
トリエタノールアミン	—	—	0.9
エチルアルコール	—	—	2
純水	残	残	残

[Table 2]

	ブラック インク 4	ブラック インク 5
カーボンブラック MA 7	—	5
カーボンブラック Raven 1080	5	—
スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤)	1	1
マイクロジェル E-5002	—	3. 5
グリセリン	10	10
2-ピロリドン	2	2
マルチトール	—	6. 3
スクロース	—	0. 7
エチルアルコール	—	4
純水	残	残

[0086] After mixing ion exchange water with black ink 1 carbon black MA 7 (Mitsubishi Chemical, Inc. make) and the dispersant and making it distribute in a sand mill (made in the Yasukawa factory) for 2 hours with a glass bead (for it to be the amount of 1.5 times of mixture at the diameter of 1.7mm, and a weight), the glass bead was removed and carbon black dispersion liquid were prepared. Subsequently, after adding 10 water % of the weight (polymer particle concentration : 3 % of the weight) of polymer emulsions and the water glycerol which distributed the polymer particle 1 in water and agitating for 20 minutes in ordinary temperature, in the state where it agitated, the above-mentioned carbon black dispersion liquid were dropped gradually, and were agitated for 20 more minutes. This was filtered with the 5-micrometer membrane filter, and the ink for ink-jet record was obtained.

[0087] After mixing ion exchange water with black ink 2 carbon black MA 7 and the dispersant and making it distribute in a sand mill (made in the Yasukawa factory) for 2 hours with a glass bead (for it to be the amount of 1.5 times of mixture at the diameter of 1.7mm, and a weight), the glass bead was removed and carbon black dispersion liquid were prepared. Subsequently, after adding 10 % of the weight (polymer particle concentration : 3 % of the weight) of water polymer emulsions which distributed the polymer particle 1 in water, the glycerol, and the maltitol and agitating for 20 minutes in ordinary temperature, in the state where it agitated, the above-mentioned carbon black dispersion liquid were dropped gradually, and were agitated for 20 more minutes. This was filtered with the 5-micrometer membrane filter, and the ink for ink-jet record was obtained.

[0088] After mixing ion exchange water with black ink 3 carbon black MA 7 and the dispersant and making it distribute in a sand mill (made in the Yasukawa factory) for 2 hours with a glass bead (for it to be the amount of 1.5 times of mixture at the diameter of 1.7mm, and a weight), the glass bead was removed and carbon black dispersion liquid were prepared. Subsequently, after adding 10 % of the weight (polymer particle concentration : 3 % of the weight) of water polymer emulsions which distributed in water the polymer particle 1 which has an acetoacetate machine in ion exchange water, a glycerol, 2-pyrrolidone, a maltitol, a sucrose, a potassium hydroxide, a triethanolamine, and ethyl alcohol and agitating for 20 minutes in ordinary temperature, in the state where it agitated, the above-mentioned carbon black dispersion liquid were dropped gradually, and were agitated for 20 more minutes. This was filtered with the 5-micrometer membrane filter, and the ink for ink-jet record was obtained.

[0089] Black ink 4 carbon black Raven Ion exchange water was mixed with 1080 (Colombia carbon company make) and the dispersant, the back glass bead distributed in the sand mill (made in the Yasukawa factory) for 2 hours with the glass bead (it is the amount of 1.5 times of mixture at the diameter of 1.7mm and a weight) was removed, and carbon black dispersion liquid were prepared. Subsequently, after adding the glycerol and 2-pyrrolidone to water and agitating for 20 minutes in ordinary temperature, in the state where it agitated, the above-mentioned carbon black dispersion liquid were dropped gradually, and were agitated for 20 more minutes. This was

filtered with the 5-micrometer membrane filter, and the ink for ink-jet record was obtained.

[0090] After mixing ion exchange water with black ink 5 carbon black MA 7 and the dispersant and making it distribute in a sand mill (made in the Yasukawa factory) for 2 hours with a glass bead (for it to be the amount of 1.5 times of mixture at the diameter of 1.7mm, and a weight), the glass bead was removed and carbon black dispersion liquid were prepared. Subsequently, it is a styrene-acrylic resin emulsion with a minimum membrane formation temperature of about 80 degrees C to ion exchange water. After adding the micro gel E-5002 (the aqueous emulsion of a styrene-acrylic copolymer, the minimum membrane formation temperature : degrees C [ about 80 ], Nippon Paint Co., Ltd. make), a glycerol and 2-pyrrolidone, a maltitol, a sucrose, and ethyl alcohol and agitating for 20 minutes in ordinary temperature, in the state where it agitated, the above-mentioned carbon black dispersion liquid were dropped gradually, and were agitated for This was filtered with the 5-micrometer membrane filter, and the ink for ink-jet record was obtained.

[0091] Ink evaluation test evaluation 1: Using blinding property ink jet printer MJ-700V2C (the SEIKO EPSON incorporated company make), it was filled up with ink and the alphanumeric character was continuously printed for 10 minutes. Then, the printer was suspended and it was left for one week under the environment of the temperature of 40 degrees C, and 25% of humidity, without acting as a cap. The alphanumeric character was again printed after neglect and the number of times of return operation taken to obtain a quality of printed character equivalent to neglect before was investigated. The judgment of evaluation was performed in accordance with the following criteria.

:C from which a quality of printed character equivalent to the first stage was not obtained in return operation more than :B6 time from which the quality of printed character equivalent to the first stage was obtained in return operation of :A3-5 time from which the quality of printed character equivalent to the first stage was obtained in zero - two return operation — the result was as being shown in the following table

[0092] an Evaluation 2:preservation stability glass bottle — ink 50cc — putting in — sealing — 60 degrees C — two weeks — or it was left for four weeks and the existence of viscosity and a foreign matter (sediment) was investigated Evaluation was performed as follows.

:D which :C foreign matter which changed in the range in which viscosity exceeds 1.0cps although there was no generating of :B foreign matter from which viscosity changed in less than 1.0cps although there was no generating of :A foreign matter without generating of a foreign matter and change of viscosity generated — the result was as being shown in the following table

[0093] Evaluation 3: The following ink evaluation examination was performed about the black ink 1-5 of the \*\*proof (fault) nature (line-proof marker nature) above. Printing method carried out as follows. That is, the character was printed on each following paper by ink jet printer MJ-700V2C (the SEIKO EPSON incorporated company make). The discharge quantity of ink was set it as 0.07microg/dot, and density was set to 360dpi. The used printing examination paper is as follows.

\*\* Xerox P paper (Xerox Corp. make)

\*\* Ricopy 6200 paper (Ricoh Co., Ltd. make)

\*\* Xerox 4024 paper (Xerox Corp. make)

\*\* Neenah Bond paper (Kimberly Clark Corp. make)

\*\* Xerox R paper (- recycled paper by Xerox Corp.)

\*\* Eyebrows \*\*\*\*\* (- recycled paper by Honshu Paper Co., Ltd.)

Yellow aqueous fluorescence pen by the zebra company after carrying out the air drying of the obtained printed matter for 24 hours ZEBRA PEN2 (trademark) is used and it is a printer graphic Writing pressure  $4.9 \times 10^5$  N/m<sup>2</sup> It ground, and the existence of the dirt of the yellow section was observed visually and evaluated as follows.

:D with the form which dirt generates in :C1 time grinding which has the form which dirt generates in the 2nd time of grinding although there is no generating of dirt at :B1 time grinding which has the form which dirt generates in the 3rd time although :A2 time grinding which dirt does not produce at all does not have generating of dirt even if it grinds 3 times — the result

was as being shown in the following table

[0094] Evaluation 4: Waterdrop was dropped on the printing section of the printed matter obtained by the waterproof evaluation 3, the state of a printing object was observed visually, and it evaluated in accordance with the following criteria. : : in which the circumference of the printing portion which trickled :B waterdrop which can do a mark (watermark) into the circumference of the printing portion which trickled :A waterdrop which does not have change in the printing portion which trickled waterdrop spreads — C — the result was as being shown in the following table

[Table 3]

Evaluation 1 Evaluation 2 Evaluation 3 Evaluation 4 Two weeks Four weeks Black ink 1 A A D A A blank ink 2 A A D A A black ink 3 A A D A A blank ink 4 C D D D C black ink 5 A A A C —

[0095] The color ink shown in the table below manufacture of color ink was prepared by the method shown below.

[Table 4]

	カラーインクセット1		
	シアン インク	マゼンタ インク	イエロー インク
KETBLUE X-1 (シアン顔料)	2	—	—
KETRED 309 (マゼンタ顔料)	—	2	—
KETYELLOW 403 (イエロー顔料)	—	—	2
スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤)	1	1	1
ポリマー微粒子1	3	3	3
グリセリン	10	10	10
2-ピロリドン	2	2	2
マルチトール	6.3	6.3	6.3
スクロース	0.7	0.7	0.7
エチルアルコール	4	4	4
純水	残	残	残

[0096] Color ink set 1 cyanogen ink cyanogen pigment KETBLUEE Ion exchange water is mixed with X-1 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) and a dispersant, and it is a glass bead in a sand mill (made in the Yasukawa factory). (it is the amount of 1.5 times of mixture at the diameter of 1.7mm, and a weight) After making it distribute for 2 hours, the glass bead was removed and cyano pigment dispersion liquid were prepared. Subsequently, after adding 10 % of the weight (polymer particle concentration : 3 % of the weight) of water polymer emulsions which distributed in water the polymer particle 1 which has an acetoacetate machine in ion exchange water, a glycerol, 2-pyrrolidone, a maltitol, a sucrose, and ethyl alcohol and agitating for 20 minutes in ordinary temperature, in the state where it agitated, the above-mentioned pigment dispersion liquid were dropped gradually, and were agitated for 20 more minutes. This was filtered with the 5-micrometer membrane filter, and the ink for ink-jet record was obtained.

It is the Magenta pigment KETRED to a Magenta ink pigment. 309 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) was used, and also it prepared by the same method as (cyano ink 1).

It is the yellow pigment KETYELLOW to a yellow ink pigment. 403 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) was used, and also it prepared by the same method as (cyano ink 1).

[0097] The component of the manufacture following of reaction mixture was mixed, and reaction mixture was prepared.

Reaction mixture 1 A magnesium nitrate and 6 hydrate 25 % of the weight Triethylene glycol The monobutyl ether 10 % of the weight Glycerol 20 % of the weight Ammonia 0.5 % of the weight Pure water 5 % of the weight (20% solution of a poly allylamine shown by the formula (a), the molecular weight 10,000 [ about ], Nitto Boseki Co., Ltd. make) of residue reaction mixture 2 PAA-L Triethylene glycol monobutyl ether 10 % of the weight 20 % of the weight of glycerols Pure water Residue [0098] Evaluation 5: It printed on each following paper using the above-mentioned reaction mixture 1 or 2 and black ink 1-5 using the ink-jet recording device of

quality-of-printed-character (blot) drawing 5 . Printing printed the alphabet of 24 characters in black ink, after printing reaction mixture by duty 100% first. Discharge quantity set it as 0.07microg/dot, and density set reaction mixture and ink to 360dpi. The used printing examination paper is shown below.

- \*\* Xerox P paper (Xerox Corp. make)
- \*\* Ricopy 6200 paper (Ricoh Co., Ltd. make)
- \*\* Xerox 4024 paper (Xerox Corp. make)
- \*\* Neenah Bond paper (Kimberly Clark Corp. make)
- \*\* Xerox R paper (– recycled paper by Xerox Corp.)
- \*\* Eyebrows \*\*\*\* (– recycled paper by Honshu Paper Co., Ltd.)

About the alphabet of 24 characters printed by the above-mentioned method, the generating number of a blot was counted, and it classified as follows and evaluated.

the generating number of a blot — the generating number of a less than 100 piece D blot — the generating number of a less than 500–1000 Piece :E blot — More than 1000 :F — the result was as being shown in Table 5 : the generating number of A blot — less than 100–250 pieces : the generating number of B blot — less than 250–350 pieces : the generating number of C blot — less than 350–500 pieces :

[0099] Evaluation 6: The same examination as the above-mentioned evaluation 3 was performed about the printed matter obtained by the \*\*–proof (fault) nature (line-proof marker nature) above-mentioned evaluation 5. The evaluation result was as being shown in Table 5.

[0100] Evaluation 7: It printed on each following paper using reaction mixture 1 or 2 and black ink 1–5 using the ink-jet recording device of OD value drawing 5 . After printing having performed solid printing and printing reaction mixture by duty 100%, black ink was printed by duty 100%. Discharge quantity set it as 0.07microg/dot, and density set reaction mixture and ink to 360dpi. It is Macbeth about the reflective OD value of the solid portion of the obtained printed matter. It measured by TR927 (made in Macbeth). The result was as being shown in Table 5.

[0101] It printed by duty 100% on each following paper using the ink-jet recording device of evaluation 8. printing nonuniformity drawing 5 . The method of printing is the same as that of the case of evaluation 1.

Ricopy 6200 paper (Ricoh Co., Ltd. make)  
Canon dry (Canon, Inc. make)

The acquired printing picture is used and it is Machbeth about the reflective OD value. It measured using PCMI (made in Macbeth). OD values of five points with an arbitrary printing portion were measured, and the average was calculated. This procedure was repeated 5 times and the maximum and the minimum value of the five averages were calculated. On practical use, less than further 0.4 are desirable satisfactory in this difference being less than 0.5.

the difference of OD value — less than 0.3 : the difference of an AOD value — 0.3 to less than 0.4 : the difference of a BOD value — 0.4 or more : C — the result was as being shown in Table 5

[0102] The ink-jet recording device of evaluation 9. water resistance drawing 5 is used, and it is an ink jet printer. Waterdrop was dropped on the printing section of the printed matter printed on the exclusive gloss film for MJ-700V2C (the SEIKO EPSON incorporated company make), and viewing observed and estimated the state of a printing object.

There is no change in the printing portion which trickled waterdrop. : :C which the circumference of the printing portion which trickled :B waterdrop which can do a mark (watermark) into the circumference of the printing portion which trickled A waterdrop spreads, or comes floating — the result was as being shown in Table 5

[0103]

[Table 5]

Evaluation 5	Evaluation 6	Evaluation 7	Evaluation 8	Evaluation 9	Ink	Reaction mixture	Black ink	1
Reaction mixture 1	A A	1.60	A A	black ink 1	Reaction mixture 2	B A	1.60	A A
Reaction mixture 1	A A	1.60	A A	black ink 3	Reaction mixture 1	A A	1.63	A A
Reaction mixture 1	F D	1.25	C C	black ink 5	Reaction mixture 1	D C	1.42	—

[0104] Evaluation 10: After making reaction mixture adhere to the above-mentioned recording paper in duty 100%

at each paper using color bleeding ink jet printer MJ-700V2C (the SEIKO EPSON incorporated company make), color ink (cyanogen, a Magenta, yellow) and black ink (character) were simultaneously printed by duty 100%. Mixture of the uneven color in the character boundary portion of the obtained printed matter was observed visually, and was evaluated as follows. When there is no mixture of a color and a boundary is clear : When mixture of a color occurs in the shape of an A mustache : When a color is mixed, so that the profile of B characters did not clarify : It was as being shown in NG consequently \*\*, and Table 6.

[0105]

[Table 6]

Evaluation 10 Color ink set 1 Black ink 1 Reaction mixture 1 A [0106] Manufacture Makromol.Chem.193 of the polymer particle 2 and the method of 2150 (1992) publications were followed. Namely, p-hydroxy acetophenone 20g was heated at 120 degrees C in the 100ml propionic anhydride for 1 hour. The obtained solution was cooled by ice bus and it let dry 3 fluoridation boron pass quickly in the place which carried out for about 5 hours and the viscosity of a solution went up.

[0107] At 0 degree C, after 2-hour neglect, 500ml of sodium acetate solution of 1M was added, and it flowed back for 1 hour. The organic product was separated after gentle placement one whole day and night. The water-soluble product was neutralized by 100g of sodium bicarbonates, and it extracted by ether 500ml. Furthermore, 300ml of water washed. The ether extract which remained was extracted in the 500ml sodium-hydroxide solution of 1.5M, and the alkali extract was neutralized by the concentrated hydrochloric acid. It cooled by \*\*\*\* for 2 hours, and oily matter was solidified. Sublimation refined the product of the obtained poor quality, after dissolving in benzene, it recrystallized and 1-(4-hydroxyphenyl)-1 and 3-2,4-pentanedione was obtained.

[0108] 4. The mixture (1-(4-hydroxyphenyl)-1 and 3-2,4-pentanedione of 93 g, 7.50g 4-(6-bitter taste RIROIROKISHIHEKI siloxy) benzoic acid, and 6.86g) of an N and N'-dicyclohexylcarbodiimide was stirred at 0 degree C in 20ml ethyl acetate for 1 hour, and was further stirred at the room temperature for 24 hours. Insoluble N and the N'-dicyclohexyl urea were carried out the \*\* exception, obtained \*\*\*\*\* was distilled, and 4-(1, 3-dioxy pentyl) phenyl-4-(6-AKURIRO yloxy HEKIROKISHI) benzoate was obtained. Inside \*\* was heated to 70 degrees C, having added 100ml of distilled water, and 0.1g of potassium persulfate to the agitator, the thermometer, the reflux condenser, and the flask equipped with the tap funnel, and carrying out a nitrogen purge to them under churning. Subsequently, 100ml [ of distilled water ], 1.0g [ of sodium dodecylbenzenesulfonate ], and styrene 30g, 2-ethylhexyl acrylate 55g and 5g [ of methacrylic acids ], and 4-(1, 3-dioxy pentyl) phenyl-4-(6-bitter taste RIROIROKISHIHEKI siloxy) benzoate 10g was mixed and agitated, and the emulsification object was prepared. This was gradually dropped in the above-mentioned flask using the tap funnel. The obtained emulsion was cooled to the room temperature and this emulsion was filtered with the 0.4-micrometer filter, and it prepared with distilled water so that the concentration of a polymer particle might become 30%. The obtained emulsion was that whose minimum membrane formation temperature is 20 degrees C.

[0109] Black ink 11 carbon-black MA7(Mitsubishi Chemical, Inc. make) 5 % of the weight, and 1 % of the weight of styrene-acrylic-acid copolymer dispersants and ion exchange water were mixed, after making it distribute in a sand mill (made in the Yasukawa factory) for 2 hours with a glass bead (for it to be the amount of 1.5 times of mixture at the diameter of 1.7mm, and a weight), the glass bead was removed and carbon black dispersion liquid were prepared. Subsequently, 0.1 % of the weight of ethylene-diamine-tetraacetic acid was dissolved in ion exchange water, 15 % of the weight of glycerols was added further, and this solution was stirred for 20 minutes in ordinary temperature. This solution was gradually dropped at the above-mentioned carbon black dispersion liquid stirred by the disperser, and was fully agitated. Furthermore, 10 % of the weight (concentration of a polymer particle : 3 % of the weight) of water polymer emulsions which distributed the polymer particle 2 in water was gradually dropped at this solution in the state where it agitated, and it fully agitated in ordinary temperature. This was filtered with the 5-micrometer membrane filter, and the ink constituent was obtained.

[0110] Black ink 12 carbon-black MA7(Mitsubishi Chemical, Inc. make) 5 % of the weight, and 1 % of the weight of styrene-acrylic-acid copolymer dispersants and ion exchange water were mixed, after making it distribute in a sand mill (made in the Yasukawa factory) for 2 hours with a glass bead (for it to be the amount of 1.5 times of mixture at the diameter of 1.7mm, and a weight), the glass bead was removed and carbon black dispersion liquid were prepared. Subsequently, 0.1 % of the weight of ethylene-diamine-tetraacetic acid was dissolved in ion exchange water, 15 % of the weight of glycerols and 7 % of the weight of maltitols were added further, and this solution was stirred for 20 minutes in ordinary temperature. This solution was gradually dropped at the above-mentioned carbon black dispersion liquid agitated by the disperser, and was fully agitated. Furthermore, 10 % of the weight (concentration of a polymer particle : 3 % of the weight) of water polymer emulsions which distributed the polymer particle 2 in water was gradually dropped at this solution in the state where it agitated, and it fully agitated in ordinary temperature. This was filtered with the 5-micrometer membrane filter, and the ink constituent was obtained.

[0111] Black ink 13 carbon-black MA7(Mitsubishi Chemical, Inc. make) 5 % of the weight, and 1 % of the weight of styrene-acrylic-acid copolymer dispersants and ion exchange water were mixed, after making it distribute in a sand mill (made in the Yasukawa factory) for 2 hours with a glass bead (for it to be the amount of 1.5 times of mixture at the diameter of 1.7mm, and a weight), the glass bead was removed and carbon black dispersion liquid were prepared. Subsequently, 0.1 % of the weight of ethylene-diamine-tetraacetic acid was dissolved in ion exchange water, 15 % of the weight of glycerols, 15 % of the weight of glycerols, 2 % of the weight of 2-pyrrolidones, 6.3 % of the weight of maltitols, 0.7 % of the weight of sucroses, 0.1 % of the weight of potassium hydroxides, 0.9 % of the weight of triethanolamines, and 2 % of the weight of ethyl alcohol were added further, and it stirred for 20 minutes in ordinary temperature. This solution was gradually dropped at the above-mentioned carbon black dispersion liquid agitated by the disperser, and was fully agitated. Furthermore, water polymer emulsion which distributed the polymer particle 2 in this solution in the state where it agitated at water 10 % of the weight (concentration of a polymer particle : 3 % of the weight) was dropped gradually, and it fully agitated in ordinary temperature. This was filtered with the 5-micrometer membrane filter, and the ink constituent was obtained.

About the ink constituent beyond an ink evaluation examination, the above-mentioned evaluation examinations 1, 2, and 3 were carried out. The result was as being shown in the following table.

[Table 7]

Evaluation 1 Evaluation 2 Evaluation 3 Two weeks Four weeks Black ink 11 A A A A Blank ink 12 A A A A Black ink 13 A A A A Printing using 2 liquid combined with the above-mentioned reaction mixture 1 was performed again, and the evaluation examinations 5 and 6 were performed. The result was as being shown in the following table.

[Table 8]

	評価5	評価6
ブラックインク 11	A	A
ブランクインク 12	A	A
ブラックインク 13	A	A

[Translation done.]



**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

**[Drawing 1]** It is drawing showing the ink JIETO recording device which enforces the method by this invention, and, as for an ink constituent, a recording head and an ink tank are supplied to a recording head with an ink tube in this mode coming independently, respectively.

**[Drawing 2]** It is the enlarged view of the nozzle side of a recording head, and 1c is the nozzle side in which it comes to prepare two or more nozzles by which an ink constituent is breathed out together with lengthwise.

**[Drawing 3]** It is drawing explaining the ink-jet record using the recording head of drawing 2 . As for 31, an ink constituent is printed all over drawing.

**[Drawing 4]** It is drawing showing the ink-jet recording device which enforces the method by this invention, and comes to unify a recording head and an ink tank in this mode.

**[Drawing 5]** It is drawing showing the ink JIETO recording device which enforces the method by this invention, and, as for an ink constituent and reaction mixture, a recording head and an ink tank are supplied to a recording head with an ink tube in this mode coming independently, respectively.

**[Drawing 6]** It is the enlarged view of the nozzle side of a recording head, 51b is the nozzle side of reaction mixture, and 51c is the nozzle side of an ink constituent.

**[Drawing 7]** It is drawing explaining the ink-jet record using the recording head of drawing 6 . All over drawing, 61 are a reaction mixture adhesion field, and 62 is the printing area where reaction mixture adhered upwards and the ink constituent was printed.

**[Drawing 8]** It is drawing showing mode with an another recording head, and all regurgitation nozzles arrange in a longitudinal direction, and are constituted.

**[Drawing 9]** It is drawing showing mode with an another recording head, and comes to prepare the buffer band 65 which prevents contact to the ink constituent and reaction mixture in a nozzle side between the regurgitation nozzles 61, 62, 63, and 64 of an ink constituent, and the regurgitation nozzle 66 of reaction mixture.

**[Drawing 10]** It is drawing showing the ink-jet recording device which enforces the method by this invention, and comes to unify a recording head and an ink tank in this mode.

**[Description of Notations]**

1 51 Recording head

2 52 Ink tank

3 Ink Tube

22, 23, 24, 25 Ink regurgitation nozzle

31 Printing Area

21 Reaction Mixture Regurgitation Nozzle

61 Reaction Mixture Adhesion Field

62 Printing Area

---

**[Translation done.]**

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**CORRECTION or AMENDMENT**

[Official Gazette Type] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of patent law.

[Section partition] The 3rd partition of the 3rd section.

[Date of issue] January 15, Heisei 15 (2003. 1.15)

[Publication No.] JP,11-349875,A

[Date of Publication] December 21, Heisei 11 (1999. 12.21)

[\*\*\*\* format] Open patent official report 11-3499.

[Filing Number] Japanese Patent Application No. 10-252895.

[The 7th edition of International Patent Classification]

C09D	11/00	.
B41J	2/01	.
B41M	5/00	.
C09D	11/10	.

[FI]

C09D	11/00	
B41M	5/00	E
C09D	11/10	
B41J	3/04	101 Y

[Procedure revision]

[Filing Date] October 7, Heisei 14 (2002. 10.7)

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Specification.

[Item(s) to be Amended] Claim.

[Method of Amendment] Change.

[Proposed Amendment]

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the ink constituent which comes to contain color material, water, a water-soluble organic solvent, and a polymer particle.

The ink constituent which is what has the property which will be condensed if this polymer particle consists of polymer which has the ligand structure which can form a metal ion and a chelate and forms a metal ion and a chelate.

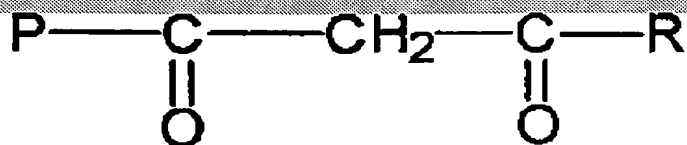
[Claim 2] The ligand structure which can form the aforementioned metal ion and a chelate beta-diketone structure, Polyamine structure, iminodiacetate structure, sarcosine structure, ethanol amino acid structure, Glycine structure, xanthogenic-acid structure, amidoximes structure, amine structure, Pyridine structure, imidazole structure, phosphonic acid structure, phosphinic acid structure, The ink constituent according to claim 1 which is what is chosen from the group which consists of phosphonic-acid structure, Schiff-base structure, oxime structure, hydronalium KISAMU structure, amino polycarboxylic-acid structure, thiol structure, the poly thioalcohol



structure, 2-pyrrolidone structure, and 2-oxazolidone structure.

[Claim 3] The ink constituent according to claim 1 whose ligand structure which can form the aforementioned metal ion and a chelate is the structure expressed with the following formula.

[Formula 1]



(P is a part for the polymer structured division among a formula, and R expresses an alkyl group or an aryl group)

[Claim 4] The ink constituent according to claim 1 with which the aforementioned polymer particle also consists of polymer which has film forming ability.

[Claim 5] An ink constituent given in any 1 term of claims 1-4 which is that in which the aforementioned polymer particle has the minimum membrane formation temperature of 30 degrees C or less.

[Claim 6] An ink constituent given in any 1 term of claims 1-5 which is that in which the aforementioned water-soluble organic solvent has the boiling point of 180 degrees C or more.

[Claim 7] An ink constituent given in any 1 term of claims 1-6 which is what the aforementioned polymer particle becomes from the polymer which makes thermoplastic polymer a principal component.

[Claim 8] The aforementioned thermoplastic polymer The poly (meta) acrylic ester, polystyrene, An acrylic-ester-styrene copolymer, polyvinyl acetate, (Meta) An ethylene-vinyl acetate copolymer, an ethylene-(meta) acrylic-ester copolymer, A polybutadiene, a polyisoprene, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, Poly (alpha methyl styrene), a styrene-butadiene copolymer, an acrylic-acid (meta)-styrene copolymer, A styrene-maleic-acid copolymer, a styrene-itaconic-acid copolymer, a styrene-maleate copolymer, The ink constituent according to claim 7 which is what is chosen from the group which consists of a styrene-itaconic-acid ester copolymer, polyester, polyurethane, a polysiloxane, and a polyamide.

[Claim 9] An ink constituent given in any 1 term of claims 1-8 whose aforementioned polymer particle is what has simple grain child structure.

[Claim 10] The ink constituent according to claim 9 whose aforementioned polymer particle is what has the functional group of either a carboxyl group, a sulfonic group, an amide group, the amino group or a hydroxyl group.

[Claim 11] An ink constituent given in any 1 term of claims 1-9 which is what has the core-shell structure where the aforementioned polymer particle consists of a core portion and a shell layer surrounding it.

[Claim 12] The ink constituent according to claim 11 whose shell layer is what has the functional group of either a carboxyl group, a sulfonic group amide group, the amino group or a hydroxyl group.

[Claim 13] An ink constituent given in any 1 term of claims 1-12 whose particle size of the aforementioned polymer particle is 0.4 micrometers or less.

[Claim 14] An ink constituent given in any 1 term of claims 1-13 whose aforementioned color material is a color or a pigment.

[Claim 15] An ink constituent given in any 1 term of the claims 1-14 which come to contain a sequestering agent further.

[Claim 16] The ink constituent according to claim 15 whose aforementioned sequestering agent is an amino carboxylic-acid derivative or a condensed phosphoric acid.

[Claim 17] The ink constituent according to claim 16 whose aforementioned sequestering agent is what is chosen from the group which consists of ethylene-diamine-tetraacetic acid, iminodiacetate, a NITORIRO acetic acid, a diethylenetriaminepentaacetic acid, a triethylenetetramine hexa acetic acid, a cyclohexane -1, 2-diamine tetrapod acetic acid, N-hydronalium KIECHIRU ethylene JIAMINTORI acetic acid, an ethylene glycol diethylether amine

tetrapod acetic acid, an ethylenediamine tetrapod propionic acid, a pyrophosphoric acid, and TORI phosphoric acid.

[Claim 18] An ink constituent given in any 1 term of claims 1-17 used for the ink-jet record method.

[Claim 19] The record method are the record method of making an ink constituent adhering and printing to a record medium, and using an ink constituent given [ as an ink constituent ] in any 1 term of claims 1-17.

[Claim 20] The ink-jet record method are the ink-jet record method of breathing out the drop of an ink constituent and printing by making this drop adhering to a record medium, and using an ink constituent given [ as an ink constituent ] in any 1 term of claims 1-17.

[Claim 21] The record method which comes to contain the process which the reaction mixture which comes to contain the reaction agent which contacts an ink constituent given in a record medium at any 1 term of claims 1-17 and this ink constituent, and generates an aggregate is made to adhere, and forms a picture.

[Claim 22] The record method according to claim 21 by which a record medium adheres to the aforementioned ink constituent and/or the aforementioned reaction mixture by the ink-jet record method.

[Claim 23] The record method according to claim 22 that the aforementioned reaction mixture is the thing which comes to contain a reaction agent, a water-soluble organic solvent, and water at least.

[Claim 24] The record method according to claim 23 that the aforementioned reaction agent is polyvalent metallic salt, the poly allylamine, or its derivative.

[Claim 25] The record method which comes to contain the process which an ink constituent given in any 1 term of claims 1-17 is made to adhere to the record medium which applied beforehand the reaction agent which contacts an ink constituent given in any 1 term of claims 1-17, and generates an aggregate, and forms a picture.

[Claim 26] The record method according to claim 25 that the aforementioned reaction agent is water-soluble polyvalent metallic salt.

[Claim 27] The record method according to claim 25 or 26 of making an ink constituent adhering to a record medium by the ink-jet record method.

[Procedure amendment 2]

[Document to be Amended] Specification.

[Item(s) to be Amended] 0048.

[Method of Amendment] Change.

[Proposed Amendment]

[0048] 5. Sequestering agent.

According to the desirable mode of this invention, the ink constituent by this invention has a desirable bird clapper including a sequestering agent. In this invention, a sequestering agent means what generates promptly the metal ion more than divalent, and a water-soluble stable chelate.

[Procedure amendment 3]

[Document to be Amended] Specification.

[Item(s) to be Amended] 0049.

[Method of Amendment] Change.

[Proposed Amendment]

[0049] By addition of this sequestering agent, the preservation stability of an ink constituent can be improved and the blinding of a nozzle can be prevented further effectively. The reason is considered as follows. That is, a sequestering agent catches the polyvalent metal ion which exists in an ink constituent as color material, water, and an impurity originating in a water-soluble organic solvent. Consequently, it is considered to be a reason that the polymer particle which has the ligand structure which can form a metal ion and a chelate can prevent effectively condensing by the metal ion in an ink constituent. Therefore, as for addition of a superfluous sequestering agent, it is desirable to avoid from taking the opportunity of the reaction of the metal ion and polymer particle which exist in a record intermediation body surface, and reducing



the cohesiveness of an ink constituent. According to the desirable mode of this invention, a sequestering agent is 0.01 – 1% of the weight of a range preferably [ being added in 0.0001 – 5% of the weight of the range ], and more preferably.

[Procedure amendment 4]

[Document to be Amended] Specification.

[Item(s) to be Amended] 0051.

[Method of Amendment] Change.

[Proposed Amendment]

[0051] What is chosen from the group which consists of ethylene-diamine-tetraacetic acid, iminodiacetate, a NITORIRO acetic acid, a diethylenetriaminepentaacetic acid, a triethylenetetramine hexa acetic acid, a cyclohexane -1, 2-diamine tetrapod acetic acid, N-hydranalium KIECHIRU ethylene JIAMINTORI acetic acid, an ethylene glycol diethylether amine tetrapod acetic acid, an ethylenediamine tetrapod propionic acid, a pyrophosphoric acid, and TORI phosphoric acid as an example of the sequestering agent used for this invention is mentioned.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-349875

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E

B 4 1 M 5/00

C 0 9 D 11/10

C 0 9 D 11/10

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号

特願平10-252895

(22) 出願日

平成10年(1998) 9 月 7 日

(31) 優先権主張番号

特願平9-241343

(32) 優先日

平 9 (1997) 9 月 5 日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(31) 優先権主張番号

特願平10-99011

(32) 優先日

平10(1998) 4 月10日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(71) 出願人

000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

(72) 発明者

宮 林 利 行

長野県諏訪市大和三丁目 3 番 5 号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74) 代理人

弁理士 佐藤 一雄 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 耐擦過性に優れた画像を実現するインク組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐擦過性に優れた画像を実現できるインク組成物の提供。

【解決手段】 ある種のキレート構造を有する樹脂を含んだインク組成物が、耐擦過性に優れた画像を実現でき、さらにインク組成物に求められる種々の特性を高い次元で実現するとの知見を得た。よって、色材と、水と、水溶性有機溶媒と、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するポリマー微粒子を含んでなるインク組成物を用いる。

(2)

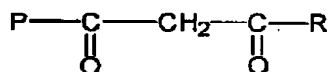
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】色材と、水と、水溶性有機溶媒と、ポリマー微粒子とを含んでなるインク組成物であって、該ポリマー微粒子が、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するポリマーからなり、金属イオンとキレートを形成すると凝集する性質を有するものである、インク組成物。

【請求項2】前記金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造が、β-ジケトン構造、ポリアミン構造、イミノジ酢酸構造、ザルコシン構造、エタノールアミノ酸構造、グリシン構造、キサントゲン酸構造、アミドキシム構造、アミン構造、ピリジン構造、イミダゾール構造、ホスホン酸構造、ホスフィン酸構造、リン酸構造、シッフ塩基構造、オキシム構造、ヒドロキサム構造、アミノポリカルボン酸構造、チオール構造、ポリチオアルコール構造、2-ピロリドン構造、および2-オキサゾリドン構造からなる群から選択されるものである、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】前記金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造が、下記の式で表される構造である、請求項1に記載のインク組成物。

## 【化1】



(式中、Pはポリマー構造部分であり、Rはアルキル基またはアリール基を表す)

【請求項4】前記ポリマー微粒子が、皮膜形成能を有するポリマーからなるものである、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項5】前記ポリマー微粒子が30℃以下の最低成膜温度を有するものである、請求項1～4のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項6】前記水溶性有機溶剤が180℃以上の沸点を有するものである、請求項5に記載のインク組成物。

【請求項7】前記ポリマー微粒子が、熱可塑性ポリマーを主成分とするポリマーからなるものである、請求項1～6のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項8】前記熱可塑性ポリマーが、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリスチレン、(メタ)アクリル酸エステル-スチレン共重合体、ポリ酢酸ビニル、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ(α-メチルスチレン)、スチレン-ブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸-スチレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-イタコン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体、スチレン-イタコン酸エステル共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリシロキサン、およびポリアミドからなる群から選択さ

2

れるものである、請求項7記載のインク組成物。

【請求項9】前記ポリマー微粒子が、単粒子構造を有するものである、請求項1～8のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項10】前記ポリマー微粒子が、カルボキシル基、スルホン酸基、アミド基、アミノ基、または水酸基のいずれかの官能基を有するものである、請求項9に記載のインク組成物。

【請求項11】前記ポリマー微粒子が、コア部分とそれを囲むシェル層とからなるコアシェル構造を有するものである、請求項1～9のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項12】シェル層がカルボキシル基、スルホン酸基アミド基、アミノ基、または水酸基のいずれかの官能基を有するものである、請求項12に記載のインク組成物。

【請求項13】前記ポリマー微粒子の粒径が0.4μm以下である、請求項1～12のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項14】前記色材が染料または顔料である、請求項1～13のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項15】金属封鎖剤をさらに含んでなる、請求項1～14のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項16】前記水溶性金属封鎖剤が、アミノカルボン酸誘導体または縮合磷酸である、請求項15に記載のインク組成物。

【請求項17】前記水溶性金属封鎖剤が、エチレンジアミンテトラ酢酸、イミノジ酢酸、ニトリロ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、シクロヘキサ-1,2-ジアミンテトラ酢酸、N-ヒドロキエチルエチレンジアミントリ酢酸、エチレングリコールジエチルエーテルアミンテトラ酢酸、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、ピロ磷酸、およびトリ磷酸からなる群から選択されるものである、請求項16に記載のインク組成物。

【請求項18】インクジェット記録方法に用いられる、請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項19】インク組成物を付着させて記録媒体に印字を行う記録方法であって、インク組成物として請求項1～18のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、記録方法。

【請求項20】インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、インクジェット記録方法。

【請求項21】記録媒体に請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物と、該インク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤を含んでなる反応液とを付着させて画像を形成する工程を含んでなる、記録方法。

(3)

3

【請求項22】前記インク組成物および／または前記反応液がインクジェット記録方法によって記録媒体に付着される、請求項21に記載の記録方法。

【請求項23】前記反応液が、反応剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるものである、請求項22に記載の記録方法。

【請求項24】前記反応剤が、多価金属塩またはポリアリルアミンもしくはその誘導体である、請求項23記載の記録方法。

【請求項25】請求項1～18のいずれか一項に記載のインク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤を予め塗布した記録媒体に、請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物を付着させて画像を形成する工程を含んでなる、記録方法。

【請求項26】前記反応剤が水溶性多価金属塩である、請求項25記載の記録方法。

【請求項27】インク組成物をインクジェット記録方法によって記録媒体に付着させる、請求項26に記載の記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】発明の分野

本発明はインク組成物に関し、更に詳しくはインクジェット記録方法に好ましく用いられるインク組成物に関する。

【0002】背景技術

インクジェット記録方法は、インクの小液滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位の画像を、高速で印刷可能という特徴を有する。

【0003】従来より、インクジェット記録に使用されるインク組成物として、水溶性染料または顔料、水溶性有機溶剤、および水からなるものが一般的である。このインクに求められる性能の一つににじみの少ない画像を実現できることが挙げられる。特に、多色印刷においては、一つの色のインクが他のインクと接することが多い。異なる色の二つのインクが記録媒体上での混合またはにじみの発生は、好ましくない色を形成し、画像の解像度、色分解、エッジの鋭さ、色純度の低下をもたらす。よって、にじみの少ない画像が実現できることは、インク組成物に求められる重要な性能である。

【0004】さらに近時、色材として顔料の利用が試みられている。顔料は、染料に比べ、耐水性および耐光性に優れるが、記録媒体上に粒子として残って画素を形成するものであることから、耐擦過性に劣ることがしばしば指摘されている。また、顔料は本質的に非水溶性であることから、インク組成物中に安定に分散させる必要がある。顔料の安定な分散の為に、樹脂の添加がいくつか提案されている。例えば、特公昭62-1426号公報には顔料と樹脂エマルジョンとを水に分散させたインク

4

が、特開昭55-157668号公報には水不溶の樹脂エマルジョン分散液中に顔料を分散させることが、特開平1-217088号公報には特定の造膜温度を有するエマルジョンを使用することが、特開平3-60068号公報および特開平4-18462号公報には同様に樹脂エマルジョンを用いたインクが開示されている。また、特開昭56-147859号公報や特開昭56-147860号公報、特公平4-5703号公報には高分子分散剤と水溶性有機溶剤とを用いた水性分散系顔料インクの提案がなされている。また、顔料は、染料のように記録媒体にしみこみ定着するのではなく、基本的に記録媒体表面に固着して定着するため、耐擦過性に劣ることがある。顔料の定着性の改善のために、樹脂成分をインク組成物に添加し、顔料を強固に記録媒体表面に固着させるとの提案もなされている。しかし、このような顔料系インク組成物への樹脂の添加はインク組成物の粘度の上昇を伴うことがあり、場合によってインクジェット記録方法に適さないものになってしまうおそれがある。また、樹脂の添加によってインク組成物の物性が変化し、インクジェット記録ヘッドのノズルプレートを濡らしてしまうことが観察された。その結果、インク組成物が吐出しなかったり、飛行曲がりが発生するなど吐出安定性が低下することがあった。さらに、水溶性樹脂のインクへの添加は、画像の耐水性を低下させ、また、水分の蒸発によるインク組成物の粘度上昇が記録ヘッドのノズルの目詰まりを発生させるという場合も観察された。

【0005】一方、インクジェット記録方法として、最近新たに、多価金属塩溶液を記録媒体に適用した後、少なくとも一つのカルボキシル基を有する染料を含むインク組成物を適用する方法が提案されている（例えば、特開平5-202328号公報）。この方法においては、多価金属イオンと染料から不溶性複合体が形成される。この複合体の存在により、耐水性があり、かつカラーブリードがない高品位の画像を得ることができるとされている（例えば、特開平6-106735号公報）。

【0006】また、浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶剤および塩を含有するカラーインクとこの塩との作用により増粘または凝集するブラックインクとを組み合わせる使用することにより、画像濃度が高くかつカラーブリードがない高品位のカラー画像が得られるという提案もなされている（特開平6-106735号公報）。すなわち塩を含んだ第一の液と、インク組成物との二液を印字することで、良好な画像が得られるとするインクジェット記録方法が提案されている。

【0007】また、その他にも例えば特開平3-240557号公報、特開平3-240558号公報に二液を印字するインクジェット記録方法が提案されている。

【0008】このような二液を印字するインクジェット記録方法においても、さらに性能の向上が望まれている。その一つは、着色成分の定着能力の改善である。インク



5

ジェット記録においては、専用記録媒体の他に普通紙や再生紙が使用されることが多く、これらの記録媒体の中には、インクが浸透しやすいものも多い。このため、ある種の媒体では高品位の画像が得られても、他の媒体では画像の滲みやカラーブリードが発生してしまうことがあり、改善が求められている。その二は印刷ムラの防止である。印刷ムラとは、紙上で着色成分の偏りからくる印刷物の色濃度の乱れである。印刷ムラは、通常サイズの文字では大きな問題とはならないが、図形やグラフ等を印刷しなければならない様な用途にあっては、重要な問題となってくる。

## 【0009】

【発明の概要】本発明者らは、今般、ある種のキレート構造を有する樹脂を含んだインク組成物が、耐擦過性に優れた画像を実現でき、さらにインク組成物に求められる種々の特性を高い次元で実現するとの知見を得た。本発明はかかる知見に基づくものである。従って本発明は、耐擦過性に優れた画像を実現できるインク組成物の提供をその目的としている。また、本発明は目詰まり安定性、吐出安定性、そして保存安定性などのインクジェット記録方法に用いられるインク組成物に求められる種々の特性を高い次元で実現するインク組成物の提供をその目的としている。さらに本発明は、高品位の画像が実現できる二液を印字するインクジェット記録方法の提供をその目的としている。そして、本発明によるインク組成物は、色材と、水と、水溶性有機溶媒と、ポリマー微粒子とを含んでなるインク組成物であって、このポリマー微粒子が、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するポリマーからなるものである。また、本発明による二液を用いたインクジェット記録方法は、上記インク組成物と、このインク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤を含んでなる反応液とを付着させて画像を形成する工程を含んでなるものである。

## 【0010】

## 【発明の具体的説明】 1. インク組成物

本発明によるインク組成物はインク組成物を用いた記録方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方式とは、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆記具による記録方式、その他各種の印字方式が挙げられる。特に本発明によるインク組成物は、インクジェット記録方法に好ましく用いられる。

【0011】本発明によるインク組成物は、基本的に、色材と、水と、水溶性有機溶剤と、ポリマー微粒子とを含んでなる。そして、このポリマー微粒子は、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するポリマーからなるものである。

## 【0012】 2. ポリマー微粒子

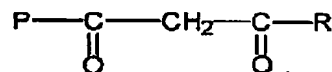
本発明において、ポリマー微粒子が有する金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造とは、配位結合を形成する電子を供給する原子を複数持ち、かつこの原子が適

(4)

6

当な間隔を隔てて存在し、その結果、これら複数の原子が金属イオンを挟み込むような形で金属キレート化合物を生成する構造をいう。本発明の好ましい態様によれば、このような配位子構造の好ましい例としては、β-ジケトン構造、ポリアミン構造、イミノジ酢酸構造、ザルコシン構造、エタノールアミノ酸構造、グリシン構造、キサントゲン酸構造、アミドキシム構造、アミン構造、ピリジン構造、イミダゾール構造、ホスホン酸構造、ホスフィン酸構造、リン酸構造、シッフ塩基構造、オキシム構造、ヒドロキシム構造、アミノポリカルボン酸構造、チオール構造、ポリチオールアルコール構造、2-ピロリドン構造、および2-オキサピロリドン構造が挙げられる。さらに本発明の具体的態様によれば、例えば、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造として下記の式で表される構造が挙げられる。

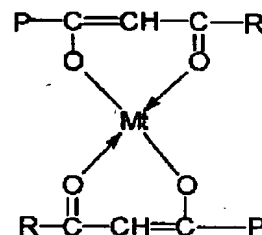
## 【化2】



(式中、Pはポリマー構造部分であり、Rはアルキル基（好ましくはC<sub>1</sub>-20アルキル基を、より好ましくはC<sub>1</sub>-10アルキル基を、最も好ましくはメチル基を表す）またはアリール基（例えば、フェニル、ナフチル、トリル）を表す)

【0013】上記式の配位子構造が例えば二価の金属と金属キレートを形成した場合の構造は次の通りと思われる。

## 【化3】



(式中、Mtは二価の金属を表し、PおよびRは上で定義した通りである) 上記のようなポリマー微粒子を含むインク組成物によって良好な画像が実現できる機構は次のように考えられる。但し、以下の理論はあくまで仮定であって、本発明は以下の理論に限定されるものではない。

【0014】インク組成物が記録媒体表面に付着すると、溶媒成分が記録媒体にしみこむかまたは蒸発し、色材およびポリマー微粒子を記録媒体上に定着させる。その際、ポリマー微粒子が有する配位子構造が、記録媒体表面に存在する金属イオンとキレートを形成すると、色材およびポリマー微粒子が急速に凝集する。その結果、色材とポリマー微粒子が記録媒体表面に残り、かつ記録媒体表面に強力に固着して、良好な画像の耐擦過性が得られる。

(5)

7

【0015】より具体的には、色材が染料である場合、染料は溶媒成分とともにある程度記録媒体にしみこみ定着するが、ポリマー微粒子からなる層がその上に形成されることで、耐擦過性が向上する。また、色材が顔料である場合、ポリマー微粒子は配位子構造以外の分子自体が顔料の記録媒体表面への定着を助けるが、さらにポリマー微粒子が有する配位子構造が、記録媒体表面に存在する金属イオンとキレートを形成し、顔料を記録媒体により強固に固着させる。

【0016】さらに後記する本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子が皮膜形成能を有するものであると、この皮膜化したポリマーがより強固に色材を記録媒体表面に固着させるので有利である。特にこの態様にあつては、記録媒体の種類によらず良好な画像が実現できる。具体的には、専用紙のみならず、普通紙、再生紙などにおいても良好な画像が実現できる。

【0017】本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子の粒径は0.4  $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは0.005~0.3  $\mu\text{m}$ 程度である。

【0018】また、本発明によるインク組成物中のポリマー微粒子の含有量はインク組成物の1~10重量%程度が好ましく、より好ましくは1~5重量%の範囲である。本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は単粒子構造を有するものであるのが好ましい。さらに別の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子はコア部分とそれを囲むシェル層とからなるコアシェル構造を有するものであるのが好ましい。

【0019】本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は、ポリマーエマルジョンの分散粒子としてインク組成物中に分散されてなるのが好ましい。すなわち、本発明によるインク組成物を調製するにあたり、ポリマー微粒子は、ポリマーエマルジョンの形態で、インク組成物を構成する成分と混合されるのが好ましい。本発明の好ましい態様によれば、ポリマーエマルジョン中のポリマー微粒子の粒子径は0.4  $\mu\text{m}$ 程度以下が好ましく、より好ましくは0.005~0.3  $\mu\text{m}$ 程度である。本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子を構成するポリマーのガラス転移点が30℃以下であるものが好ましい。このようなポリマーを用いることで、本発明によるインク組成物は、常温においてより確実に皮膜を形成する。

【0020】さらに本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子がポリマーエマルジョンの分散粒子としてインク組成物中に分散されてなる場合、ポリマーエマルジョンの最低成膜温度が30℃以下であることが好ましい。ここで、最低成膜温度とは、ポリマーエマルジョンをアルミニウム等の金属板の上に薄く流延し、温度を上げていった時に透明な連続フィルムが形成される温度をいう。最低成膜温度以下の温度領域では白色粉末状となる。この境界の温度を最低成膜温度とする。この態様に

8

よれば、印刷物の速乾性、指触性、耐擦性、および耐水性の向上を更に図ることができる。

【0021】このような皮膜形成能を有するポリマー微粒子は、インク組成物が記録媒体に付着し、ポリマー微粒子の近傍の水および水溶性有機溶媒が記録媒体内部に浸透し減少すると、ポリマー微粒子同士が合一し融着して色材を包含した皮膜を形成する。したがって、得られる画像は、耐擦性に優れ、また、耐水性にも優れたものとなる。色材が染料である場合には、染料の一部は記録媒体にしみ込み、ポリマー微粒子は一部の染料を取り込みながら記録媒体表面に残り皮膜を形成するものと考えられる。この皮膜により、良好な耐擦過性および耐水性が得られるものと考えられる。

【0022】また、本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は熱可塑性ポリマーを成分とするものであることが好ましい。また、ポリマーは架橋されていてもよい。熱可塑性ポリマーの例としては、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリスチレン、(メタ)アクリル酸エステル-スチレン共重合体、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)、スチレン-ブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸-スチレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-イタコン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体、スチレン-イタコン酸エステル共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリシロキサン、およびポリアミドからなる群から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0023】本発明において用いられるポリマー微粒子は、次のように製造することができる。まず、配位子構造を有するモノマーと他のモノマーとを、適当な重合法、例えば重合触媒と乳化剤の存在下で乳化重合する方法によって製造することができる。また、配位子構造を有しないが官能基を有するモノマーを適当な重合法、例えば乳化重合により重合させポリマーを得て、この官能基に配位子構造を導入して製造することができる。

【0024】より具体的には、本発明において用いられるポリマー微粒子は、公知の乳化重合によって得ることができる。すなわち、配位子構造を有するモノマー成分を、他のモノマー成分と、重合触媒、および乳化剤を存在させた水中において乳化重合することによって得ることができる。ここで、使用可能な乳化剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、およびこれらの混合物があげられる。アニオン界面活性剤としては、アルキルスルホン酸塩、アルキルスルホン硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン硫酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、脂肪酸塩、ポリオキシエチレンアルキル

9

エーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンフェニルエーテル硫酸塩などが挙げられる。ノニオン界面活性剤は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル等が挙げられる。この乳化重合は、ポリマーエマルジョン形態のポリマー微粒子を製造するのに好ましい方法である。本発明の好ましい態様によれば、安定なポリマーエマルジョンを得る観点から、そのHLBが15から20の界面活性剤の利用が好ましい。

【0025】以上の製造法に用いられるモノマー成分は、上記したポリマー微粒子のポリマー成分を与えるものであれば特に限定されないが、その具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、n-アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルおよび酢酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等、スチレン、2-メチルスチレン、ビニルトルエン、t-ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類；エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブタジエン、ビニルピロリドン、塩化ビニル、ビニルエーテル、ビニルケトン、クロロブレン等と、カルボキシル基を含むアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸またはそのモノアルキルエステル、イタコン酸またはそのモノアルキルエステル、フマル酸またはそのモノアルキルエステルなどのエチレン性不飽和カルボン酸；アミド基を有するアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド等、アミノ基を含むN-メチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルアミノエステル類；N-(2-ジメチルア

(6)

10

ミノエチル)アクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、等のアルキルアミノ基を有する不飽和アミド類等と、ビニルピリジン等のモノビニルピリジン類、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなどのアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類；ビニルイミダゾール等、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸およびその塩、2-アクリロイルアミノ-2-メチルプロパンスルホン酸、およびその塩等のスルホン基を有するものが挙げられる。これらのモノマーは、単独または二種以上を混合して用いることができる。

【0026】上記したように、ポリマー微粒子は、単粒子構造またはコアシェル構造とすることができる。

【0027】ここで、コアシェル構造のポリマー微粒子は、特に限定されないが、公知の手法により、一般的には多段階の乳化重合などによって製造することができる。

【0028】ポリマー微粒子がコアシェル構造である場合、配位子構造はシェル層に存在するのが好ましい。

【0029】さらに本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子が単粒子構造およびコアシェル構造のいずれにおいてもカルボキシル基またはスルホン酸基のいずれかの官能基を有するものであるのが好ましく、さらにアミド基、水酸基、またはアミノ基を有してなるものが好ましい。コアシェル構造の場合、シェル層にこれらの官能基が存在するのが好ましい。これらの基は、上記した製造法において、モノマーの構造中に存在させてもよく、またポリマー微粒子を得た後にその表面にグラフト重合等によって付加させてもよい。このような基の存在は次のような予想される機序から好ましいと思われるが、以下の理論はあくまで仮定であって本発明はこれに限定されるものではない。このようなポリマー粒子表面のカルボキシル基やスルホン酸基、アミド基、アミノ基、水酸基等の親水性基は、紙繊維を構成するセルロースの水酸基(OH基)と水素結合して、ポリマー微粒子と紙繊維とを強固に吸着させる。その結果、顔料等の色材の紙内部への浸透が抑制される。特に、ポリマー微粒子構造がコアシェル構造であってシェル層にカルボキシル基やスルホン酸基、アミド基、アミノ基、水酸基等の親水性基が含有される場合には、微粒子粒子表面のこれらの親水性基の存在する割合が高まるため、さらに効果が得られる。この紙繊維に吸着したポリマー微粒子の近傍の水および水溶性有機溶媒は紙内部に浸透し減少することからポリマー微粒子同士が合一し、さらに融着して、顔料等の色材を取り込んで皮膜が形成される。更に、これらの基を有するポリマー微粒子を含んだインク組成物は、インクジェットプリンターの記録ヘッドの撥水処理を施したノズルプレート表面を濡らさない。その結果、インクのノズルプレート表面の濡れによる吐出不良や飛行曲がりの発生ではなく吐出安定性に優れたも

(7)

11

のとなる。さらに、これらの基を有するポリマー微粒子を含んだインク組成物は、保存安定性に優れたものとなる。

### 【0030】3. 色材

本発明によるインク組成物に含まれる色材は、染料、顔料のいずれであってもよいが、顔料が好ましい。

【0031】染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、など各種染料を使用することができる。

【0032】また、顔料としては、無機顔料、有機顔料を使用することができる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーンズ法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。特に黒インクとして使用されるカーボンブラックとしては、三菱化学製のNo. 2300, No. 900, MCF88, No. 33, No. 40, No. 45, No. 52, MA7, MA8, MA100, No2200B 等が、コロムビア社製の Raven5750, Raven5250, Raven5000, Raven3500, Raven1255, Raven700 等が、キャボット社製の Regal 400R, Regal 330R, Rega 1660R, Mogul L, Monarch700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monarch 1400 等が、デグッサ社製の Color Black FW1, ColorBlack FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, ColorBlack S150, Color Black S160, Color Black S170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140 U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4 等が使用できる。イエローインクに使用される顔料としては、C. I. Pigment Yellow 1, C. I. Pigment Yellow 2, C. I. Pigment Yellow3, C. I. Pigment Yellow 12, C. I. Pigment Yellow 13, C. I. Pigment Yellow 14C, C. I. Pigment Yellow 16, C. I. Pigment Yellow 17, C. I. Pigment Yellow 73, C. I. Pigment Yellow 74, C. I. Pigment Yellow 75, C. I. Pigment Yellow 83, C. I. Pigment Yellow 93, C. I. Pigment Yellow95, C. I. Pigment Yellow97, C. I. Pigment Yellow 98, C. I. Pigment Yellow114, C. I. Pigment Yellow128, C. I. Pigment Yellow129, C. I. Pigment Yellow151, C. I. Pigment Yellow154 等が挙げられる。また、マゼンタインクに使用される顔料としては、C. I. Pigment Red 5, C. I. Pigment Red 7, C. I. Pigment Red 12, C. I. Pigment Red 48(C

12

a), C. I. Pigment Red48(Mn), C. I. Pigment Red 57(Ca), C. I. Pigment Red 57:1, C. I. Pigment Red 112, C. I. Pigment Red 123, C. I. Pigment Red 168, C. I. Pigment Red 184, C. I. Pigment Red 202 等が挙げられる。シアンインクに使用される顔料としては、C. I. Pigment Blue 1, C. I. Pigment Blue 2, C. I. Pigment Blue 3, C. I. Pigment Blue 15:3, C. I. Pigment Blue 15:34, C. I. Pigment Blue 16, C. I. Pigment Blue22, C. I. Pigment Blue 60, C. I. Vat Blue 4, C. I. Vat Blue 60 等が挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。

【0033】これらの顔料の粒径は、 $10\mu\text{m}$  以下が好ましく、さらに好ましくは $0.1\mu\text{m}$  以下である。

【0034】本発明の好ましい態様によれば、これらの顔料は、分散剤または界面活性剤で水性媒体中に分散させて得られた顔料分散液としてインクに添加されるのが好ましい。好ましい分散剤としては、顔料分散液を調製するのに慣用されている分散剤、例えば高分子分散剤を使用することができる。なお、この顔料分散液に含まれる分散剤および界面活性剤がインク組成物の分散剤および界面活性剤としても機能するであろうことは当業者に明らかであろう。高分子分散剤の好ましい例としては天然高分子が挙げられ、その具体例としては、にかわ、ゼラチン、ガゼイン、アルブミンなどのタンパク質類、アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類、サボンなどのグルコシド類、アルギン酸およびアルギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸トリエタノールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセルロースなどのセルロース誘導体などが挙げられる。さらに、高分子分散剤の好ましい例として合成高分子が挙げられ、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリルニトリル共重合体、アクリル酸塩-アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのスチレン-アクリル樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、および酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体およびそれらの塩が挙げられる。これらの中で、特に疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つモノ

13

マーとの共重合体、および疎水性基と親水性基を分子構造中に併せ持ったモノマーからなる重合体が好ましい。

【0035】本発明のインク組成物における顔料の含有量は、0.5～25重量%程度が好ましく、より好ましくは2～15重量%程度である。

#### 【0036】4. 水溶性有機溶剤

また、本発明によるインク組成物は水溶性有機溶媒を含んでなる。この水溶性有機溶媒は、好ましくは低沸点有機溶剤であり、その例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*iso*-プロピルアルコール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*n*-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。低沸点有機溶剤の添加量はインクの0.1～30重量%が好ましく、より好ましくは5～10重量%の範囲である。

【0037】また、本発明の好ましい態様によれば、本発明に使用するインク組成物は、さらに高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでなることが好ましい。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどがあげられる。

【0038】これら湿潤剤の添加量は、インクの0.1～30重量%が好ましく、より好ましくは1～10重量%の範囲である。

【0039】本発明の好ましい態様によればポリマー微粒子のガラス転移点が30℃以下またはポリマーエマルジョンの最低成膜温度が30℃以下である場合、沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の使用が好ましい。上記水溶性有機溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール（沸点：197℃；以下括弧内は沸点を示す）、プロピレングリコール（187℃）、ジエチレングリコール（245℃）、ペンタメチレングリコール（242℃）、トリメチレングリコール（214℃）、2-ブテン-1, 4-ジオール（235℃）、2-エチル-1,

(8)

14

3-ヘキサジオール（243℃）、2-メチル-2, 4-ペンタジオール（197℃）、*N*-メチル-2-ピロリドン（202℃）、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（257～260℃）、2-ピロリドン（245℃）、グリセリン（290℃）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（243℃）、ジプロピレングリコールモノエチルグリコール（198℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（190℃）、ジプロピレングリコール（232℃）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（249℃）、テトラエチレングリコール（327℃）、トリエチレングリコール（288℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（230℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（202℃）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（194℃）等が挙げられる。本発明の好ましい態様によれば、高沸点水溶性溶媒として、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ペンタメチレングリコール、トリメチレングリコール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタジオール、グリセリン、ジプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、および2-ピロリドンから選択されるものを使用するのが好ましい。

【0040】更に本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、糖、三級アミン、水酸化アルカリ、またはアンモニアを含有してなるのが好ましい。これらの添加によって、長期間の保管においても色材の凝集や粘度の上昇がなく保存安定性に優れ、また、開放状態（室温で空気に触れている状態）で放置しても流動性と再分散性を長時間維持し、さらに、印字中もしくは印字中断後の再起動時にノズルの目詰まりが生じることもなく吐出安定性が高いインク組成物が得られる。

【0041】本発明によるインク組成物に添加することができる糖は、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、（ソルビット）、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 $\alpha$ -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、 $n=2\sim5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、

15

具体例としてはマルチトール、ソルビットなどがあげられる。

【0042】これら糖類の含有量は、インクの0.1～40重量%、より好ましくは1～30重量%の範囲である。

【0043】本発明によるインク組成物に添加することができる三級アミンは、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリイソプロペノールアミン、ブチルジエタノールアミン等が挙げられる。これらは、単独で使用しても併用しても構わない。これら三級アミンの本発明のインク組成物への添加量は、0.1～10重量%、より好ましくは、0.5～5重量%である。

【0044】本発明によるインク組成物に添加することができる水酸化アルカリは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムであり、本発明のインク組成物への添加量は、0.01～5重量%であり、好ましくは0.05～3重量%である。

【0045】本発明のインク組成物は、さらに界面活性剤を含有することができる。界面活性剤の例としては、アニオン性界面活性剤（例えばドデシルベンゼルスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など）、非イオン性界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど）および、アセチレングリコール（オレフィンY、並びにサーフィノール82、104、440、465、および485（いずれもAir Products and Chemicals Inc. 製）が挙げられる。これらは単独使用または二種以上を併用することができる。

【0046】本発明のインク組成物には、前記のポリマー微粒子に加えて、汎用のポリマー微粒子をも含むことができる。この汎用のポリマー微粒子はポリマーエマルジョンの形態のものを使用することが好ましい。このポリマー微粒子としては、アクリル系ポリマー、酢酸ビニル系ポリマー、スチレン-ブタジエン系コポリマー、塩化ビニル系ポリマー、アクリル-スチレン系コポリマー、ブタジエン系ポリマー、スチレン系ポリマーなどがあげられる。また、これらのポリマー微粒子の粒子径は0.4μm程度以下が好ましく、より好ましくは0.005～0.3μm程度である。これらのポリマー微粒子はポリマーエマルジョンの形態として市販されているものを使用することも可能であり、例えばマイクロジェルE-1002、E-5002（スチレン-アクリル系ポリマーエマルジョン、日本ペイント株式会社製）、ボンコート4001（アクリル系ポリマーエマルジョン、大

(9)

16

日本インキ化学工業株式会社製）、ボンコート5454（スチレン-アクリル系ポリマーエマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製）、SAE-1014（スチレン-アクリル系ポリマーエマルジョン、日本ゼオン株式会社製）、サイピノールSK-200（アクリル系ポリマーエマルジョン、サイデン化学株式会社製）、などがあげられる。

【0047】その他、必要に応じて、pH調整剤、防腐剤、防かび剤、りん系酸化防止剤等を添加しても良い。

#### 10 【0048】5. 水溶性金属封鎖剤

本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、金属封鎖剤を含んでなることが好ましい。本発明において、水溶性金属封鎖剤とは、2価以上の金属イオンと安定な水溶性のキレートとを速やかに生成するものをいう。

【0049】この金属封鎖剤の添加によって、インク組成物の保存安定性を改善でき、さらにノズルの目詰まりを有効に防止できる。その理由は次の通りと考えられる。すなわち、金属封鎖剤が、色材、水、水溶性有機溶媒に由来する不純物としてインク組成物中に存在する多価金属イオンを捕捉する。その結果、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するポリマー微粒子が、インク組成物中の金属イオンによって凝集してしまうことを有効に防止できることが理由と考えられる。よって、過剰の金属封鎖剤の添加は、記録媒体表面に存在する金属イオンとポリマー微粒子との反応の機会を奪い、インク組成物の凝集性を低下させることから、避けることが好ましい。本発明の好ましい態様によれば、水溶性金属封鎖剤は、0.0001～5重量%の範囲で添加されるのが好ましく、より好ましくは、0.01～1重量%の範囲である。

【0050】本発明の好ましい態様によれば、この金属封鎖剤は、インク組成物の製造の際、ポリマー微粒子の添加に先立ち、他の成分と混合されることが好ましい。これによって、不純物としての金属イオンを有効に捕捉できるからである。

【0051】本発明に用いられる水溶性金属封鎖剤の例としては、エチレンジアミンテトラ酢酸、イミノジ酢酸、ニトリロ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、シクロヘキサ-1, 2-ジアミンテトラ酢酸、N-ヒドロキエチルエチレンジアミントリ酢酸、エチレングリコールジエチルエーテルアミンテトラ酢酸、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、ピロリン酸、およびトリリン酸からなる群から選択されるものが挙げられる。

#### 【0052】6. インク組成物の製造法

本発明によるインク組成物は、前記成分を適当な方法で分散、混合することによって製造することができる。好ましくは、まず顔料と高分子分散剤と水を適当な分散機（例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロ

50

(10)

17

ールミル、アジテータミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ジェットミル、オングミルなど)で混合し、均一な顔料分散液を調製し、次いで、水に、沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒、糖、pH調整剤、防腐剤、防かび剤等を加えて充分溶解させた後、前記のポリマー微粒子を分散粒子とするポリマーエマルジョンを加え適当な分散機で常温で充分に攪拌してインク溶媒を調製する。前記顔料分散液を適当な分散機で攪拌しながら、前記のインク溶媒を徐々に滴下し、さらに充分攪拌する。充分に攪拌した後に、目詰まりの原因となる粗大粒子および異物を除去するためにろ過を行って目的のインク組成物を得る。

【0053】なお、上記したように、金属封鎖剤はポリマー微粒子の添加に先立ち、他の成分と混合されることが好ましい。

#### 【0054】7. インクジェット記録方法

本発明によるインク組成物は、上記の通りインクジェット記録方法に好ましく用いられる。さらに本発明によるインク組成物は、複数のカラーインク組成物を用いたカラーインクジェット記録方法に好ましく用いられる。このカラーインクジェット記録方法を図面を用いて説明する。

【0055】図1のインクジェット記録装置は、インク組成物をタンクに収納し、インク組成物がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド1とインクタンク2とがインクチューブ3で連通される。ここで、インクタンク2は内部が区切られており、インク組成物、場合によって複数のカラーインク組成物の部屋が設けられてなる。

【0056】記録ヘッド1は、キャリッジ4に沿って、モーター5で駆動されるタイミングベルト6によって移動する。一方、記録媒体である紙7はプラテン8およびガイド9によって記録ヘッド1と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ10が設けられてなる。キャップ10には吸引ポンプ11が連結され、いわゆるクリーニング操作を行なう。吸引されたインク組成物はチューブ12を介して廃インクタンク13に溜め置かれる。

【0057】記録ヘッド1のノズル面の拡大図を図2に示す。1cで示される部分がインク組成物のノズル面であって、ノズル22、23、24、25からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。

【0058】さらに、この図2に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図3を用いて説明する。記録ヘッド1は矢印A方向に移動する。その移動の間に、インク組成物を印字し、印字領域31を形成する。

【0059】さらに、インクジェット記録装置には、インク組成物の補充がインクタンクであるカートリッジを

18

取り替えることで行なわれるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッドと一体化されたものであってもよい。

【0060】このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図4に示す。図中で図1の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。図4の態様において、記録ヘッド1は、インクタンク2と一体化されてなる。印字方法には基本的に図1の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド1とインクタンク2は、キャリッジ4上をともに移動する。

#### 【0061】8. 二液を用いた記録方法

さらに、本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、インク組成物と、このインク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤を含んでなる反応液との二つの液を用いた記録方法に好ましく用いられる。この方法によれば、定着性に優れ、指触性および耐擦性、耐水性に優れ、良好なOD値と光沢性を有する画像を得ることができる。その理由は、色材およびポリマーエマルジョンの分散状態を、反応剤が崩壊させ、凝集物を生じさせ、紙等の記録媒体に対して優れた定着性と、高いOD値と光沢性を有し、フェザリングやブリード、滲みのない高品位の画像が実現されるものと思われる。

【0062】本発明によるインク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤の例としては、多価金属塩および/またはポリアリルアミンおよび/またはその誘導体が挙げられる。特に多価金属塩に由来する多価金属イオンがポリマー微粒子の有する配位子構造とキレート構造を形成し、ポリマー微粒子の分散状態を急速に崩壊させ、凝集物の形成を促進する。その結果、色材は記録媒体への浸透を抑制され、にじみの少ない画像が実現できる。また、一部の配位子構造は上記の通り記録媒体上の金属イオンとキレートを形成し、色材を強固に記録媒体表面に定着させる。また、反応剤としての、ポリアリルアミンまたはその誘導体は、ポリマー微粒子の配位子構造と直接は反応しないが、ポリマー微粒子の分散状態を急速に崩壊させ、凝集物の形成を促進させる。また、ポリマー微粒子の配位子構造は記録媒体上の金属イオンと強固に結合する。よって、反応剤としての、ポリアリルアミンまたはその誘導体を用いた場合であっても、にじみの少ないかつ耐擦過性に優れた画像を実現することができる。

【0063】多価金属塩としては、2価以上の多価金属イオンと、これら多価金属イオンに結合する陰イオンとから構成され、水に可溶のものを使用する。多価金属イオンの具体例としては、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ などの二価金属イオン、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ などの三価金属イオンがあげらる。陰イオンの具体例としては、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ および $\text{CH}_3\text{COO}^-$ などがあげられ、好ましく

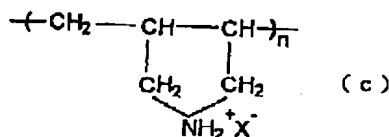
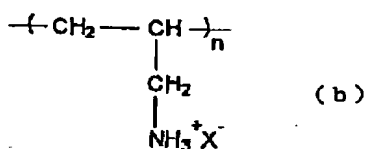
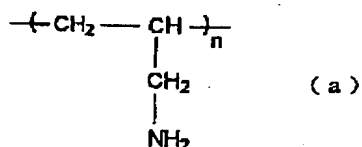
19

は、硝酸イオンまたはカルボン酸イオンである。ここで、カルボン酸イオンは、好ましくは炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸および炭素数7～11の炭素環式モノカルボン酸からなる群から選択されるカルボン酸から誘導されるものである。炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸の好ましい例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヘキサン酸などが挙げられる。特に蟻酸、酢酸が好ましい。このモノカルボン酸の飽和脂肪族炭化水素基上の水素原子は水酸基で置換されていてもよく、そのようなカルボン酸の好ましい例としては、安息香酸、ナフトエ酸等が挙げられ、より好ましくは安息香酸である。

【0064】また、ポリアリルアミンおよびポリアリルアミン誘導体は、水に可溶で、水中でプラスに荷電するカチオン系高分子であることができ、例えば、下記の式(a)、式(b)、式(c)で表される誘導体が挙げられる。

【0065】

【化4】



(式中、X<sup>-</sup>は塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、硫酸イオン、酢酸イオン等を表わす。)

更に、アリルアミンとジアリルアミンが共重合したポリマーやジアリルメチルアンモニウムクロライドと二酸化硫黄との共重合体を使用することができる。

【0066】本発明において用いられる反応液は、基本的に多価金属塩および／またはポリアリルアミンおよび／またはポリアリルアミン誘導体と、水とを含んでなるものである。

【0067】かかる反応液中の前記多価金属塩の濃度は印字品質、目詰まり防止の効果が得られる範囲で適宜決定されてよいが、好ましくは反応液の0.1から40重量%程度であり、より好ましくは5から25重量%程度

(11)

20

である。また、かかる反応液中の前記ポリアリルアミンおよび／またはポリアリルアミン誘導体の濃度は、反応液の0.5から10重量%であることが好ましい。

【0068】また、本発明において反応液には、高沸点有機溶媒などの湿潤剤を含んでなることが好ましい。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、インク組成物の項で記載したものが挙げられる。高沸点有機溶媒は、反応液の乾燥を防ぐことによりヘッドの目詰まりを防止する。

10 【0069】高沸点有機溶媒の添加量は特に限定されないが、好ましくは0.5～40重量%程度であり、より好ましくは2～20重量%程度である。

【0070】本発明のより好ましい態様によれば、高沸点有機溶媒としてトリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンを添加するのが好ましい。これらを組み合わせて添加する場合、トリエチレングリコールモノブチルエーテルおよびグリセリンの添加量はそれぞれ10～20重量%程度および1～15重量%程度が好ましい。また、この反応液は、前記の界面活性剤を添加してもよい。その他、保存安定性を向上させるために、必要に応じて反応液にアンモニア等のpH調整剤、防腐剤、防かび剤等を添加しても良い。

【0071】また、この反応液は、カラー色材を添加して着色され、インク組成物の機能を兼ね備えたものとしてもよい。

【0072】反応液の記録媒体への付着に関しては、インク組成物を付着させる場所のみ選択的に反応液を付着させる方法と、紙全体に反応液を付着させる方法のいずれの態様であってもよい。前者が反応液の消費量を必要最小限に抑えることができ経済的であるが、反応液とインク組成物双方を付着させる位置にある程度の精度が要求される。一方、後者は、前者に比べ反応液およびインク組成物の付着位置の精度の要求は緩和されるが、紙全体に大量の反応液を付着させることとなり、乾燥の際、紙がカールしやすい。従って、いずれの方法を採用するかは、インク組成物と反応液との組み合わせを考慮して決定されてよい。

【0073】本発明の好ましい態様によれば、上記インク組成物と反応液とは、いわゆるインクジェット記録方法によって記録媒体に適用されるのが好ましい。すなわち、インクジェット記録ヘッドのインク吐出孔から液滴を吐出し、記録媒体に付着させて画像を形成する記録方法が好ましい。

【0074】本発明によるインク組成物と反応液を用いたインクジェット記録方法をさらに図面を用いて説明する。

【0075】図5のインクジェット記録装置は、インク組成物および反応液をタンクに収納し、インク組成物および反応液がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド51とインク



(12)

21

タンク52とがインクチューブ3で連通される。ここで、インクタンク52は内部が区切られており、インク組成物、場合によって複数のカラーインク組成物の部屋と反応液の部屋とが設けられてなる。

【0076】記録ヘッド51は、キャリッジ4に沿って、モーター5で駆動されるタイミングベルト6によって移動する。一方、記録媒体である紙7はプラテン8およびガイド9によって記録ヘッド51と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ10が設けられてなる。キャップ10には吸引ポンプ11が連結され、いわゆるクリーニング操作を行なう。吸引されたインク組成物はチューブ12を介して廃インクタンク13に溜め置かれる。

【0077】記録ヘッド51のノズル面の拡大図を図6に示す。51bで示される部分が反応液のノズル面であって、反応液が吐出されるノズル21が縦方向に設けられてなる。一方、51cで示される部分がインク組成物のノズル面であって、ノズル22、23、24、25からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。

【0078】さらに、この図6に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図7を用いて説明する。記録ヘッド51は矢印A方向に移動する。その移動の間に、ノズル面51bより反応液が吐出され、記録媒体7上に帯状の反応液付着領域61を形成する。次に、記録媒体7が紙送り方向矢印Bに所定量移送される。その間記録ヘッド51は図中で矢印Aと逆方向に移動し、記録媒体7の左端の位置に戻る。そして、既に反応液が付着している反応液付着領域にインク組成物を印字し、印字領域62を形成する。

【0079】また、図8に記載のように記録ヘッド51において、ノズルを全て横方向に並べて構成することも可能である。図中で、41aおよび41bは反応液の吐出ノズルであり、ノズル42、43、44、45からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。そして、記録ヘッド51が矢印A方向に移動する往路はノズル41bより反応液が吐出されて記録媒体上に反応液を付着し、同一箇所にノズル42～45のうちの所定のインクが吐出される。また、復路ではノズル41aより反応液が吐出されて記録媒体上に反応液を付着し、同一箇所にノズル42～45のうちの所定のインクが吐出される。このような態様の記録ヘッドにおいては、記録ヘッド51がキャリッジ上を往復する往路、復路いずれにおいても印字が可能である点で、図7に示される記録ヘッドを用いた場合よりも速い速度での

22

印字が期待できる。

【0080】また、図9に記載のような記録ヘッド1のように、反応液の吐出ノズルと、インク組成物の吐出ノズルとの間に緩衝帯を設け、ノズル面において反応液とインク組成物との接触を防止することも好ましい。図中で、61、62、63、および64はそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物の吐出ノズルであり、66は反応液の吐出ノズルであり、65は反応液とインク組成物との接触を避ける目的で設けた緩衝帯である。

【0081】さらに、インクジェット記録装置には、インク組成物の補充がインクタンクであるカートリッジを取り替えることで行なわれるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッドと一体化されたものであってもよい。

【0082】このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図10に示す。図中で図1の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。図10の態様において、記録ヘッド51aおよび51bは、インクタンク52aおよび52bと一体化されてなる。記録ヘッド51aまたは51bをそれぞれインク組成物および反応液を吐出するものとする。印字方法には基本的に図5の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド51aとインクタンク52aおよび記録ヘッド51aおよびインクタンク52bは、キャリッジ4上をとともに移動する。

【0083】

【実施例】ポリマー微粒子1の製造：攪拌機、温度計、還流冷却器、および滴下漏斗を備えたフラスコに、蒸留水100mlおよび過硫酸カリウム0.1gを加え、攪拌下に窒素置換しながら、内温を70℃まで加熱した。次いで、蒸留水100ml、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ1.0g、スチレン30g、n-ラウリルメタクリレート40g、およびメタクリル酸5g、メタクロリルアセトン (Makromol. Chem., 29, 151 (1959) に準じて調製) 10gを混合し、攪拌して、乳化物を調製した。これを滴下漏斗を用いて上記フラスコ内に徐々に滴下した。得られた乳濁液を室温まで冷却し、この乳濁液を0.4μmのフィルターで濾過し、ポリマー微粒子の濃度が30%となるように蒸留水で調製した。得られた乳濁液は、最低成膜温度が20℃のものであった。

【0084】インクの調製

以下の表に記載のブラックインクを、以下に示す方法により調製した。

【0085】

【表1】

(13)

23

24

	ブラック インク1	ブラック インク2	ブラック インク3
カーボンブラックMA7	5	5	5
スチレン-アクリル酸共重合体(分散剤)	1	1	1
ポリマー微粒子1	3	3	3
グリセリン	15	15	15
2-ピロリドン	—	—	2
マルチトール	—	7	6.3
スクロース	—	—	0.7
水酸化カリウム	—	—	0.1
トリエタノールアミン	—	—	0.9
エチルアルコール	—	—	2
純水	残	残	残

【表2】

	ブラック インク4	ブラック インク5
カーボンブラックMA7	—	5
カーボンブラックRaven 1080	5	—
スチレン-アクリル酸共重合体(分散剤)	1	1
マイクロジェルE-5002	—	3.5
グリセリン	10	10
2-ピロリドン	2	2
マルチトール	—	6.3
スクロース	—	0.7
エチルアルコール	—	4
純水	残	残

## 【0086】ブラックインク1

カーボンブラックMA7(三菱化学株式会社製)と分散剤とイオン交換水を混合し、サンドミル(安川製作所製)中で、ガラスビーズ(直径1.7mm、重量で混合物の1.5倍量)とともに2時間分散させた後、ガラスビーズを取り除きカーボンブラック分散液を調製した。次いで、ポリマー微粒子1を水に分散した水性のポリマーエマルジョン10重量%(ポリマー微粒子濃度:3重量%)とグリセリンを加え常温で20分間攪拌した後、攪拌した状態で上記のカーボンブラック分散液を徐々に滴下し、さらに20分間攪拌した。これを、5 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得た。

## 【0087】ブラックインク2

カーボンブラックMA7と分散剤とイオン交換水を混合し、サンドミル(安川製作所製)中で、ガラスビーズ(直径1.7mm、重量で混合物の1.5倍量)とともに2時間分散させた後、ガラスビーズを取り除きカーボンブラック分散液を調製した。次いで、ポリマー微粒子1を水に分散した水性のポリマーエマルジョン10重量%(ポリマー微粒子濃度:3重量%)、グリセリン、マ

30 ルチトールを加え常温で20分間攪拌した後に、攪拌した状態で上記のカーボンブラック分散液を徐々に滴下し、さらに20分間攪拌した。これを、5 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得た。

## 【0088】ブラックインク3

カーボンブラックMA7と分散剤とイオン交換水を混合し、サンドミル(安川製作所製)中で、ガラスビーズ(直径1.7mm、重量で混合物の1.5倍量)とともに2時間分散させた後、ガラスビーズを取り除きカーボンブラック分散液を調製した。次いで、イオン交換水にアセトアセテート基を有するポリマー微粒子1を水に分散した水性のポリマーエマルジョン10重量%(ポリマー微粒子濃度:3重量%)、グリセリン、2-ピロリドン、マルチトール、スクロース、水酸化カリウム、トリエタノールアミン、エチルアルコールを加え常温で20分間攪拌した後に、攪拌した状態で上記のカーボンブラック分散液を徐々に滴下し、さらに20分間攪拌した。これを、5 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得た。

## 50 【0089】ブラックインク4

(14)

25

カーボンブラック Raven 1080 (コロンビア・カーボン社製) と分散剤とイオン交換水を混合し、サンドミル (安川製作所製) 中で、ガラスビーズ (直径 1.7 mm、重量で混合物の 1.5 倍量) とともに 2 時間分散させた後ガラスビーズを取り除きカーボンブラック分散液を調製した。次いで、水にグリセリン、2-ピロリドンを加え常温で 20 分間攪拌した後に、攪拌した状態で上記のカーボンブラック分散液を徐々に滴下し、さらに 20 分間攪拌した。これを、5  $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得た。

#### 【0090】ブラックインク 5

カーボンブラック MA7 と分散剤とイオン交換水を混合し、サンドミル (安川製作所製) 中で、ガラスビーズ (直径 1.7 mm、重量で混合物の 1.5 倍量) とともに 2 時間分散させた後、ガラスビーズを取り除きカーボンブラック分散液を調製した。次いで、イオン交換水に最低成膜温度約 80℃ のスチレン-アクリル系樹脂エマルジョン マイクロジェル E-5002 (スチレン-アクリル共重合体の水性エマルジョン、最低成膜温度: 約 80℃、日本ペイント株式会社製) と、グリセリン、2-ピロリドン、マルチトル、スクロース、エチルアルコールを加え常温で 20 分間攪拌した後に、攪拌した状態で上記のカーボンブラック分散液を徐々に滴下し、さらに 20 分間攪拌した。これを、5  $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得た。

#### 【0091】インク評価試験

##### 評価 1: 目詰まり特性

インクジェットプリンター MJ-700V2C (セイコーエプソン株式会社製) を用いて、インクを充填し、10 分間連続して英数文字を印刷した。その後、プリンターを停止し、キャップをせずに、温度 40℃、湿度 25% の環境下で、1 週間放置した。放置後に再び英数文字を印刷し、放置前と同等の印字品質が得られるまでに要した復帰動作の回数を調べた。評価の判定は以下の基準に従った。

0~2 回の復帰動作で初期と同等の印字品質が得られた: A

3~5 回の復帰動作で初期と同等の印字品質が得られた: B

6 回以上の復帰動作で初期と同等の印字品質が得られなかった: C

その結果は、下記の表に示されるとおりであった。

##### 【0092】評価 2: 保存安定性

ガラス瓶にインク 50 cc を入れ密栓して、60℃ で 2 週間または 4 週間放置して粘度、異物 (沈降物) の有無 \*

26

\* を調べた。評価は以下のように行った。

異物の発生及び粘度の変化がない: A

異物の発生はないが、粘度が 1.0 cps 未満の範囲で変化した: B

異物の発生はないが、粘度が 1.0 cps を超える範囲で変化した: C

異物が発生した: D

その結果は、下記の表に示されるとおりであった。

#### 【0093】評価 3: 耐擦 (過) 性 (耐ラインマーカー性)

上記のブラックインク 1~5 について、下記のインク評価試験を行った。印字方法は以下の通りとした。すなわち、インクジェットプリンター MJ-700V2C (セイコーエプソン株式会社製) によって、以下の各紙に文字の印刷を行った。インクの吐出量は 0.07  $\mu$ g/dot、密度は 360 dpi とした。用いた印刷試験用紙は以下の通りである。

① Xerox P 紙 (ゼロックス株式会社製)

② Ricopy 6200 紙 (リコー株式会社製)

20 ③ Xerox 4024 紙 (ゼロックス株式会社製)

④ Neenah Bond 紙 (キンバリー・クラーク社製)

⑤ Xerox R 紙 (ゼロックス株式会社製・再生紙)

⑥ やまゆり 紙 (本州製紙株式会社製・再生紙)

得られた印刷物を 24 時間自然乾燥させた後、ゼブラ社製イエロー水性蛍光ペン ZEBRA PEN2 (商標) を用いて、印刷文字を筆圧 4.9  $\times$  105 N/m<sup>2</sup> で擦り、イエロー部の汚れの有無を目視で観察し、以下のように評価した。

30 3 回擦っても全く汚れが生じない: A

2 回の擦りまでは汚れの発生はないが、3 回目では汚れの発生する用紙がある: B

1 回の擦りでは汚れの発生はないが、2 回めの擦りで汚れの発生する用紙がある: C

1 回の擦りで汚れの発生する用紙がある: D

その結果は、下記の表に示されるとおりであった。

#### 【0094】評価 4: 耐水性

評価 3 で得られた印刷物の印字部上に水滴を滴下して、印字物の状態を目視で観察し、次の基準に従い評価した。

40 水滴を滴下した印字部分に全く変化がない: A

水滴を滴下した印字部分の周囲にマーク (ウォーターマーク) ができる: B

水滴を滴下した印字部分の周囲が滲む: C

その結果は、下記の表に示されるとおりであった。

#### 【表 3】

	評価 1	評価 2	評価 3	評価 4
		2 週間	4 週間	
ブラックインク 1	A	A	D	A

(15)

27				28
ブランクインク 2	A	A	D	A
ブラックインク 3	A	A	D	A
ブランクインク 4	C	D	D	D
ブラックインク 5	A	A	A	C

## 【0095】カラーインクの調製

\* より調製した。

以下の表に示されるカラーインクを、以下に示す方法に \*

【表4】

	カラーインクセット1		
	シアン インク	マゼンタ インク	イエロー インク
KETBLUE X-1 (シアン顔料)	2	—	—
KETRED 309 (マゼンタ顔料)	—	2	—
KETYELLOW 403 (イエロー顔料)	—	—	2
スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤)	1	1	1
ポリマー微粒子1	3	3	3
グリセリン	10	10	10
2-ピロリドン	2	2	2
マルチトール	6.3	6.3	6.3
スクロース	0.7	0.7	0.7
エチルアルコール	4	4	4
純水	残	残	残

## 【0096】カラーインクセット1

## シアンインク

シアン顔料KETBLUEE X-1 (大日本インキ化学工業株式会社製) と分散剤とイオン交換水を混合し、サンドミル (安川製作所製) 中で、ガラスビーズ (直径 1.7 mm、重量で混合物の 1.5 倍量) とともに 2 時間分散させた後、ガラスビーズを取り除きシアン顔料分散液を調製した。次いで、イオン交換水にアセトアセテート基を有するポリマー微粒子 1 を水に分散した水性のポリマーエマルジョン 10 重量% (ポリマー微粒子濃度: 3 重量%)、グリセリン、2-ピロリドン、マルチトール、スクロース、エチルアルコールを加え常温で 20 分間攪拌した後に、攪拌した状態で上記の顔料分散液 ※

※を徐々に滴下し、さらに 20 分間攪拌した。これを、5 μm のメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得た。

## マゼンタインク

顔料にマゼンタ顔料KETRED 309 (大日本インキ化学工業株式会社製) を用いるほかは、(シアンインク 1) と同様の方法で調製した。

## イエローインク

顔料にイエロー顔料KETYELLOW 403 (大日本インキ化学工業株式会社製) を用いるほかは、(シアンインク 1) と同様の方法で調製した。

## 【0097】反応液の調製

下記の成分を混合して、反応液を調製した。

## 反応液 1

硝酸マグネシウム・六水和物	25 重量%
トリエチレングリコール	
モノブチルエーテル	10 重量%
グリセリン	20 重量%
アンモニア	0.5 重量%
純水	残量

## 反応液 2

★ ★ PAA-L (式 (a) で示される

ポリアリルアミンの 20% 水溶液、	
分子量約 10,000、日東紡績株式会社製)	5 重量%
トリエチレングリコール	
モノブチルエーテル	10 重量%
グリセリン	20 重量%
純水	残量

## 【0098】評価 5: 印字品質 (滲み)

図 5 のインクジェット記録装置を用いて、上記反応液 1 または 2 とブラックインク 1~5 を用いて以下の各紙に

印刷を行った。印刷は、まず反応液を 100% duty で印刷した後、ブラックインクでアルファベット 24 文字を印刷した。反応液、インクともに吐出量は 0.07

(16)

29

$\mu\text{g}/\text{dot}$ 、密度は $360\text{dpi}$ とした。用いた印刷試験用紙を以下に示す。

- ①Xerox P紙 (ゼロックス株式会社製)
- ②Ricopy 6200紙 (リコー株式会社製)
- ③Xerox 4024紙 (ゼロックス株式会社製)
- ④Neenah Bond紙 (キンバリークラーク社製)
- ⑤Xerox R紙 (ゼロックス株式会社製・再生紙)
- ⑥やまゆり紙 (本州製紙株式会社製・再生紙)

上記の方法で印字したアルファベット24文字について、滲みの発生個数を数え、以下のように分類して評価した。

- 滲みの発生個数が100個未満 : A
- 滲みの発生個数が100～250個未満 : B
- 滲みの発生個数が250～350個未満 : C
- 滲みの発生個数が350～500個未満 : D
- 滲みの発生個数が500～1000個未満 : E
- 滲みの発生個数が1000以上 : F

その結果は、表5に示されるとおりであった。

#### 【0099】評価6：耐擦(過)性(耐ラインマーカー性)

上記評価5で得られた印刷物について、上記評価3と同様の試験を行った。その評価結果は表5に示されるとおりであった。

#### 【0100】評価7：OD値

図5のインクジェット記録装置を用いて、反応液1または2とブラックインク1～5を用いて以下の各紙に印刷を行った。印刷は、ベタ印刷を行い、反応液を100% dutyで印刷した後、ブラックインクを100% dutyで印刷した。反応液、インクともに吐出量は $0.07\mu\text{g}/\text{dot}$ 、密度は $360\text{dpi}$ とした。得られた印刷物のベタ部分の反射OD値をMacbeth TR \*

30

\*927 (マクベス社製)で測定した。その結果は、表5に示されるとおりであった。

#### 【0101】評価8：印刷ムラ

図5のインクジェット記録装置を用いて、以下の各紙に100% dutyで印刷を行った。印刷の方法は評価1の場合と同様である。

Ricopy 6200紙 (リコー株式会社製)

Canon dry (キヤノン株式会社製)

得られた印刷画像を用いて、その反射OD値をMacbeth PCMII (マクベス社製)を用いて測定した。印刷部分の任意の5点のOD値を測定し、その平均値を求めた。この手順を5回繰り返し、5つの平均値の最大値と最小値を求めた。この差が0.5未満であると実用上では問題なく、さらには0.4未満が好ましい。

OD値の差が0.3未満 : A

OD値の差が0.3～0.4未満 : B

OD値の差が0.4以上 : C

その結果は、表5に示されるとおりであった。

#### 【0102】評価9：耐水性

図5のインクジェット記録装置を用いて、インクジェットプリンタ MJ-700V2C用専用光沢フィルム (セイコーエプソン株式会社製)に印字した印刷物の印字部上に水滴を滴下して印字物の状態を目視で観察し、評価した。

水滴を滴下した印字部分に全く変化がない。 : A

水滴を滴下した印字部分の周囲にマーク (ウォーターマーク)ができる : B

水滴を滴下した印字部分の周囲が滲むか、あるいは浮き上がる : C

その結果は、表5に示されるとおりであった。

#### 【0103】

#### 【表5】

	評価5	評価6	評価7	評価8	評価9
インク					
反応液					
ブラックインク1 反応液1	A	A	1.60	A	A
ブラックインク1 反応液2	B	A	1.60	A	A
ブラックインク2 反応液1	A	A	1.60	A	A
ブラックインク3 反応液1	A	A	1.63	A	A
ブラックインク4 反応液1	F	D	1.25	C	C
ブラックインク5 反応液1	D	C	1.42	—	—

#### 【0104】評価10：カラーブリード

インクジェットプリンタMJ-700V2C (セイコーエプソン株式会社製)を用いて、上記記録紙に100% dutyで反応液を各紙に付着させた後、100% dutyでカラーインク (シアン、マゼンタ、イエロー) とブラックインク (文字) とを同時に印刷した。得られた印刷物の文字の境界部分での不均一な色の混じりを目視で観察し、次のように評価した。

※

※色の混じりがなく境界が鮮明な場合 : A

ひげ状に色の混じりが発生した場合 : B

文字の輪郭がはっきりしないほど色が

混じった場合 : NG

その結果は、表6に示される通りであった。

#### 【0105】

#### 【表6】

## カラーインクセット1 ブラックインク1 反応液1

A

## 【0106】ポリマー微粒子2の製造

Makromol. Chem. 193, 2150 (1992) 記載の方法に従った。すなわち、p-ヒドロキシアセトフェノン20gを100mlの無水プロピオン酸中で120℃で1時間加熱した。得られた溶液をアイスバスで冷却し、約5時間して溶液の粘度が上がったところで、乾燥した三弗化ボロンをすばやく通した。

【0107】0℃で2時間放置後に、1Mの酢酸ナトリウム水溶液500mlを加えて1時間還流した。一昼夜静置後、有機生成物を分離した。その水溶性の生成物を重炭酸ナトリウム100gで中和し、エーテル500mlで抽出した。さらに水300mlで洗浄した。残ったエーテル抽出物を500mlの1.5Mの水酸化ナトリウム水溶液で抽出し、それから、そのアルカリ抽出物を濃塩酸で中和した。凍庫で2時間冷却し、油状物を固化した。その得られた粗製の生成物を昇華によって精製し、ベンゼンに溶解後、再結晶して、1-(4-ヒドロキシフェニル)-1,3-ペンタンジオンを得た。

【0108】4.93gの1-(4-ヒドロキシフェニル)-1,3-ペンタンジオンと7.50gの4-(6-アクリロイロキシヘキシロキシ)ベンゾイン酸および6.86gのN,N'-ジシクロヘキシルカルボジミドの混合物を、20mlの酢酸エチル中で、0℃で1時間攪拌し、さらに室温で24時間攪拌した。不溶性のN,N'-ジシクロヘキシル尿素をろ別し、得られたろ集物を蒸留して、4-(1,3-ジオキシペンチル)フェニル-4-(6-アクリロイロキシヘキシロキシ)ベンゾエートを得た。攪拌機、温度計、還流冷却器、および滴下漏斗を備えたフラスコに、蒸留水100mlおよび過硫酸カリウム0.1gを加え、攪拌下に窒素置換しながら、内温を70℃まで加熱した。次いで、蒸留水100ml、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ1.0g、スチレン30g、2-エチルヘキシルアクリレート55g、およびメタクリル酸5g、4-(1,3-ジオキシペンチル)フェニル-4-(6-アクリロイロキシヘキシロキシ)ベンゾエート10gを混合し、攪拌して、乳化物を調製した。これを滴下漏斗を用いて上記フラスコ内に徐々に滴下した。得られた乳濁液を室温まで冷却し、この乳濁液を0.4μmのフィルターで濾過し、ポリマー微粒子の濃度が30%となるように蒸留水で調製した。得られた乳濁液は、最低成膜温度が20℃のものであった。

## 【0109】ブラックインク1.1

カーボンブラックMA7(三菱化学株式会社製)5重量%と、スチレン-アクリル酸共重合体分散剤1重量%と、イオン交換水とを混合し、サンドミル(安川製作所製)中で、ガラスビーズ(直径1.7mm、重量で混合物の1.5倍量)とともに2時間分散させた後、ガラス

ビーズを取り除き、カーボンブラック分散液を調製した。次いで、イオン交換水にエチレンジアミンテトラ酢酸0.1重量%を溶解し、さらにグリセリン15重量%を加え、この溶液を常温で20分間攪拌した。この溶液を、分散機で攪拌した上記カーボンブラック分散液に徐々に滴下し、十分に攪拌した。さらに、攪拌した状態のこの溶液に、ポリマー微粒子2を水に分散した水性のポリマーエマルジョン10重量%(ポリマー微粒子の濃度:3重量%)を徐々に滴下し、常温で十分に攪拌した。これを、5μmのメンブランフィルターでろ過して、インク組成物を得た。

## 【0110】ブラックインク1.2

カーボンブラックMA7(三菱化学株式会社製)5重量%と、スチレン-アクリル酸共重合体分散剤1重量%と、イオン交換水とを混合し、サンドミル(安川製作所製)中で、ガラスビーズ(直径1.7mm、重量で混合物の1.5倍量)とともに2時間分散させた後、ガラスビーズを取り除き、カーボンブラック分散液を調製した。次いで、イオン交換水にエチレンジアミンテトラ酢酸0.1重量%を溶解し、さらにグリセリン15重量%、マルチトール7重量%を加え、この溶液を常温で20分間攪拌した。この溶液を、分散機で攪拌した上記カーボンブラック分散液に徐々に滴下し、十分に攪拌した。さらに、攪拌した状態のこの溶液に、ポリマー微粒子2を水に分散した水性のポリマーエマルジョン10重量%(ポリマー微粒子の濃度:3重量%)を徐々に滴下し、常温で十分に攪拌した。これを、5μmのメンブランフィルターでろ過して、インク組成物を得た。

## 【0111】ブラックインク1.3

カーボンブラックMA7(三菱化学株式会社製)5重量%と、スチレン-アクリル酸共重合体分散剤1重量%と、イオン交換水とを混合し、サンドミル(安川製作所製)中で、ガラスビーズ(直径1.7mm、重量で混合物の1.5倍量)とともに2時間分散させた後、ガラスビーズを取り除き、カーボンブラック分散液を調製した。次いで、イオン交換水にエチレンジアミンテトラ酢酸0.1重量%を溶解し、さらにグリセリン15重量%、グリセリン15重量%、2-ピロリドン2重量%、マルチトール6.3重量%、スクロース0.7重量%、水酸化カリウム0.1重量%、トリエタノールアミン0.9重量%、およびエチルアルコール2重量%を加え、常温で20分間攪拌した。この溶液を、分散機で攪拌した上記カーボンブラック分散液に徐々に滴下し、十分に攪拌した。さらに、攪拌した状態のこの溶液に、ポリマー微粒子2を水に分散した水性のポリマーエマルジョン10重量%(ポリマー微粒子の濃度:3重量%)を徐々に滴下し、常温で十分に攪拌した。これを、5μmのメンブランフィルターでろ過して、インク組成物を得た。

(18)

33

得た。

インク評価試験

以上のインク組成物について、上記評価試験1、2、お \*

34

\* よび3を実施した。その結果は、下記の表に示され  
おりであった。

【表7】

	評価1	評価2		評価3
		2週間	4週間	
ブラックインク11	A	A	A	A
ブランクインク12	A	A	A	A
ブラックインク13	A	A	A	A

また、上記反応液1と組み合わせた二液を用いた印刷  
を行い、評価試験5および6を行った。その結果は、下  
記の表に示される通りであった。

【表8】

	評価5	評価6
ブラックインク11	A	A
ブランクインク12	A	A
ブラックインク13	A	A

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による方法を実施するインクジェット記録  
装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッ  
ドとインクタンクがそれぞれ独立してなり、インク組成  
物はインクチューブにより記録ヘッドに供給される。

【図2】記録ヘッドのノズル面の拡大図であり、1c  
が、インク組成物が吐出される複数のノズルが縦方向  
に並んで設けられてなるノズル面である。

【図3】図2の記録ヘッドを用いたインクジェット記録  
を説明する図である。図中で、31はインク組成物が印  
字されたものである。

【図4】本発明による方法を実施するインクジェット記  
録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッ  
ドとインクタンクが一体化されてなる。

【図5】本発明による方法を実施するインクジェット記  
録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッ  
ドとインクタンクがそれぞれ独立してなり、インク組成  
物および反応液はインクチューブにより記録ヘッドに供給

される。

【図6】記録ヘッドのノズル面の拡大図であって、51  
bが反応液のノズル面であり、51cがインク組成物の  
ノズル面である。

【図7】図6の記録ヘッドを用いたインクジェット記録  
を説明する図である。図中で、61は反応液付着領域で  
あり、62は反応液が付着した上にインク組成物が印字  
された印字領域である。

【図8】記録ヘッドの別の態様を示す図であって、吐出  
ノズルがすべて横方向に並べて構成されたものである。

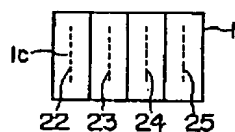
【図9】記録ヘッドの別の態様を示す図であって、イン  
ク組成物の吐出ノズル61、62、63、および64  
と、反応液の吐出ノズル66との間に、ノズル面におけ  
るインク組成物と反応液との接触を防止する緩衝帯65  
が設けられてなる。

【図10】本発明による方法を実施するインクジェット  
記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘ  
ッドとインクタンクが一体化されてなる。

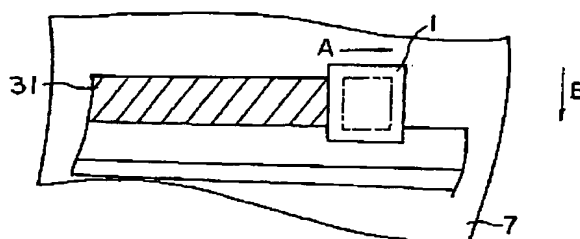
【符号の説明】

- 1, 51 記録ヘッド  
2, 52 インクタンク  
3 インクチューブ  
22, 23, 24, 25 インク吐出ノズル  
31 印字領域  
21 反応液吐出ノズル  
61 反応液付着領域  
62 印字領域

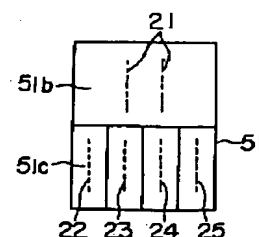
【図2】



【図3】

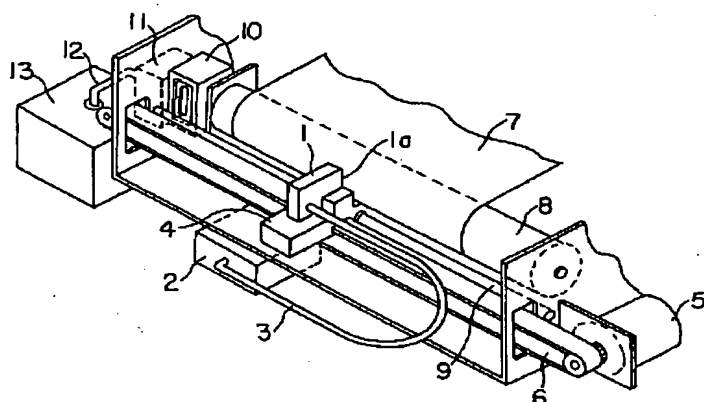


【図6】

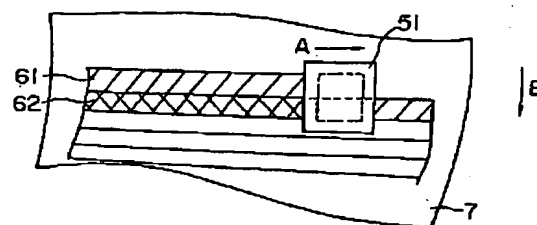


(19)

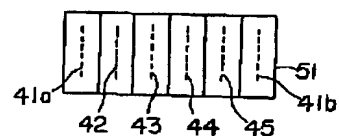
【図 1】



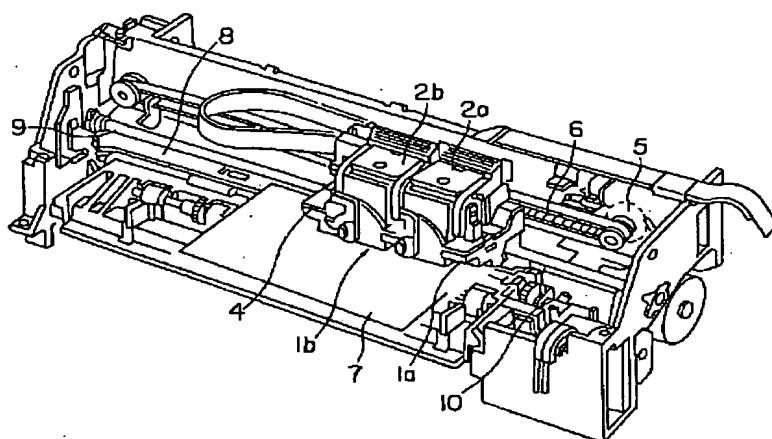
【図 7】



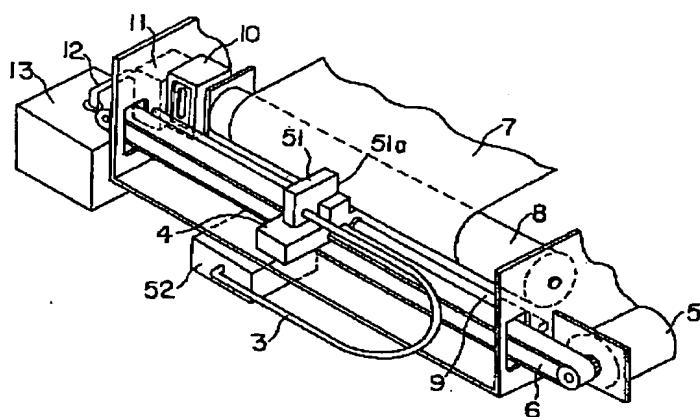
【图 8】



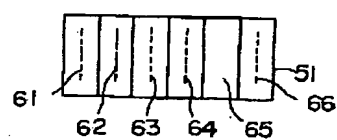
【図4】



【図5】



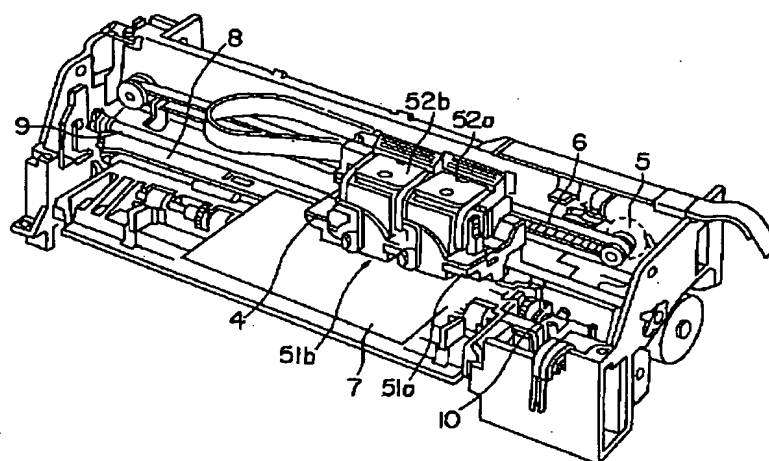
【図 9】





(20)

【図10】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成15年1月15日(2003. 1. 15)

【公開番号】特開平11-349875

【公開日】平成11年12月21日(1999. 12. 21)

【年通号数】公開特許公報11-3499

【出願番号】特願平10-252895

【国際特許分類第7版】

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

C09D 11/10

【FI】

C09D 11/00

B41M 5/00 E

C09D 11/10

B41J 3/04 101 Y

【手続補正書】

【提出日】平成14年10月7日(2002. 10. 7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

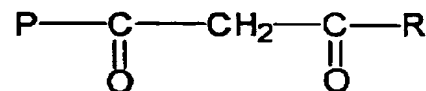
【特許請求の範囲】

【請求項1】色材と、水と、水溶性有機溶媒と、ポリマー微粒子とを含んでなるインク組成物であって、該ポリマー微粒子が、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するポリマーからなり、金属イオンとキレートを形成すると凝集する性質を有するものである、インク組成物。

【請求項2】前記金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造が、 $\beta$ -ジケトン構造、ポリアミン構造、イミノジ酢酸構造、ザルコシン構造、エタノールアミノ酸構造、グリシン構造、キサントゲン酸構造、アミドキシム構造、アミン構造、ピリジン構造、イミダゾール構造、ホスホン酸構造、ホスフィン酸構造、リン酸構造、シッフ塩基構造、オキシム構造、ヒドロキサム構造、アミノポリカルボン酸構造、チオール構造、ポリチオアルコール構造、2-ピロリドン構造、および2-オキサゾリドン構造からなる群から選択されるものである、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】前記金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造が、下記の式で表される構造である、請求項1に記載のインク組成物。

【化1】



(式中、Pはポリマー構造部分であり、Rはアルキル基またはアリール基を表す)

【請求項4】前記ポリマー微粒子が、皮膜形成能を有するポリマーからなるものである、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項5】前記ポリマー微粒子が30℃以下の最低成膜温度を有するものである、請求項1～4のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項6】前記水溶性有機溶剤が180℃以上の沸点を有するものである、請求項1～5のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項7】前記ポリマー微粒子が、熱可塑性ポリマーを主成分とするポリマーからなるものである、請求項1～6のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項8】前記熱可塑性ポリマーが、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリスチレン、(メタ)アクリル酸エステル-スチレン共重合体、ポリ酢酸ビニル、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)、スチレン-ブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸-スチレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-イタコン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体、スチレン-イタコン酸エステル共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリシロキサン、およびポリアミドからなる群から選択されるものである、請求項7記載のインク組成物。

(2)

【請求項9】前記ポリマー微粒子が、単粒子構造を有するものである、請求項1～8のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項10】前記ポリマー微粒子が、カルボキシル基、スルホン酸基、アミド基、アミノ基、または水酸基のいずれかの官能基を有するものである、請求項9に記載のインク組成物。

【請求項11】前記ポリマー微粒子が、コア部分とそれを囲むシェル層とからなるコアシェル構造を有するものである、請求項1～9のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項12】シェル層がカルボキシル基、スルホン酸基アミド基、アミノ基、または水酸基のいずれかの官能基を有するものである、請求項11に記載のインク組成物。

【請求項13】前記ポリマー微粒子の粒径が0.4 μm以下である、請求項1～12のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項14】前記色材が染料または顔料である、請求項1～13のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項15】金属封鎖剤をさらに含んでなる、請求項1～14のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項16】前記金属封鎖剤が、アミノカルボン酸誘導体または縮合燐酸である、請求項15に記載のインク組成物。

【請求項17】前記金属封鎖剤が、エチレンジアミンテトラ酢酸、イミノジ酢酸、ニトリロ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、シクロヘキサセー1, 2-ジアミンテトラ酢酸、N-ヒドロキエチルエチレンジアミントリ酢酸、エチレングリコールジエチルエーテルアミンテトラ酢酸、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、ピロ燐酸、およびトリ燐酸からなる群から選択されるものである、請求項16に記載のインク組成物。

【請求項18】インクジェット記録方法に用いられる、請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項19】インク組成物を付着させて記録媒体に印字を行う記録方法であって、インク組成物として請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、記録方法。

【請求項20】インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、インクジェット記録方法。

【請求項21】記録媒体に請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物と、該インク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤を含んでなる反応液とを付着させて画像を形成する工程を含んでなる、記録方法。

【請求項22】前記インク組成物および／または前記反

2

応液がインクジェット記録方法によって記録媒体に付着される、請求項21に記載の記録方法。

【請求項23】前記反応液が、反応剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるものである、請求項22に記載の記録方法。

【請求項24】前記反応剤が、多価金属塩またはポリアリルアミンもしくはその誘導体である、請求項23記載の記録方法。

【請求項25】請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤を予め塗布した記録媒体に、請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物を付着させて画像を形成する工程を含んでなる、記録方法。

【請求項26】前記反応剤が水溶性多価金属塩である、請求項25記載の記録方法。

【請求項27】インク組成物をインクジェット記録方法によって記録媒体に付着させる、請求項25または26に記載の記録方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】5. 金属封鎖剤

本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、金属封鎖剤を含んでなることが好ましい。本発明において、金属封鎖剤とは、2価以上の金属イオンと安定な水溶性のキレートとを速やかに生成するものをいう。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正内容】

【0049】この金属封鎖剤の添加によって、インク組成物の保存安定性を改善でき、さらにノズルの目詰まりを有効に防止できる。その理由は次の通りと考えられる。すなわち、金属封鎖剤が、色材、水、水溶性有機溶媒に由来する不純物としてインク組成物中に存在する多価金属イオンを捕捉する。その結果、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するポリマー微粒子が、インク組成物中の金属イオンによって凝集してしまうことを有効に防止できることが理由と考えられる。よって、過剰の金属封鎖剤の添加は、記録媒体表面に存在する金属イオンとポリマー微粒子との反応の機会を奪い、インク組成物の凝集性を低下させることから、避けることが好ましい。本発明の好ましい態様によれば、金属封鎖剤は、0.0001～5重量%の範囲で添加されるのが好ましく、より好ましくは、0.01～1重量%の範囲である。

(3)

3

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】本発明に用いられる金属封鎖剤の例としては、エチレンジアミンテトラ酢酸、イミノジ酢酸、ニト

4

リロ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレンテトラミンヘキサ酢酸、シクロヘキサン-1, 2-ジアミンテトラ酢酸、N-ヒドロキエチルエチレンジアミントリ酢酸、エチレングリコールジエチルエーテルアミンテトラ酢酸、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、ピロリン酸、およびトリリン酸からなる群から選択されるものが挙げられる。